

DARSTELLUNG UND REAKTIONEN
VON
METALLORGANISCHEN
LEWIS-SÄUREN

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Mathilde Appel

aus
Ingolstadt

1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 6.6.1986

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1983 bis Januar 1986 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Wolfgang Beck

danke ich sehr herzlich für die großzügige Unterstützung und das mir entgegengebrachte Wohlwollen. Durch sein reges Interesse am Fortgang der Arbeit und wertvolle Ratschläge hat er mich gefördert und stets bereitwillig unterstützt.

Meinen lieben Eltern,
meinen Schwestern
und
ihren Kindern

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
EINLEITUNG	1
ALLGEMEINER TEIL	5
I. Darstellung von $(\text{CO})_5\text{MFBF}_3$ (M=Re <u>1</u> , Mn <u>2</u>) und von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MFBF}_3$ (M= Mo <u>3</u> , W <u>4</u>)	5
II. Dicarbonyl-Cyclopentadienyl-Tetrafluoroborato-Trialkylphosphan-Molybdän (alkyl=ethyl <u>5</u> , alkyl = methyl <u>6</u>)	9
1. Darstellung und IR-spektroskopische Charakterisierung	9
2. ^{19}F -NMR-Spektroskopie als Nachweis für die Koordination des Tetrafluoroborats	13
2.1. Einleitung	13
2.2. Diskussion der ^{19}F -NMR-Spektren von $\text{Cp}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)\text{MoFBF}_3$ (R= Et <u>5</u> , R= Me <u>6</u>)	14
2.2.1. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PET}_3)\text{MoFBF}_3$ <u>5</u>	14
2.2.2. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{MoFBF}_3$ <u>6</u> (Abb. 3)	16
3. Substitutionsreaktionen an $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{MoFBF}_3$ <u>6</u> mit PMe_3 und Aceton	20
III. Umsetzungen von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ <u>2</u> mit N-haltigen Heterozyklen	24
1. Einleitung	24
2. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ <u>2</u> mit Pyridin	24
3. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ <u>2</u> mit Imidazol und Pyrazol	26
4. Reaktionen von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ <u>2</u> mit Pyrimidin und Pyrazin	28
4.1. Reaktion von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ <u>2</u> mit Pyrimidin	28
4.2. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ <u>2</u> mit Pyrazin	28
5. Zusammenfassung	29

IV.	Aldehyd-Komplexe	32
1.	Einleitung und Literaturübersicht	32
2.	Spektroskopische Charakterisierung des Acetaldehyd-Komplexes $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{O}=\text{C}(\text{H})\text{CH}_3)]^+ \text{BF}_4^-$ <u>14</u>	34
3.	Hydridabstraktion mit Benzylumhexafluoro- antimonat $\text{PhCO}^+ \text{SbF}_6^-$ zur Darstellung von kationischen Benzaldehyd-Komplexen	37
3.1.	Einführung	37
3.2.	IR- und NMR-spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}(\text{O}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]^+ \text{SbF}_6^-$ (M=Mo <u>17</u> , W <u>18</u>)	38
4.	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Mo}(\text{O}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]^+ \text{SbF}_6^-$ <u>19 a, b</u>	41
5.	Zusammenfassung	43
V.	Reaktionen von Übergangsmetallverbindungen mit perfluorierten Sulfonsäuren HX (X = OSO_2CF_3 , $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$)	44
1.	Einleitung und Literaturübersicht	44
2.	Darstellung von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MOSO}_2\text{CF}_3$ (M=Mo <u>20</u> , W <u>21</u>)	45
3.	IR- und MS-spektroskopische Charakterisierung von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MOSO}_2\text{CF}_3$ (M= Mo <u>20</u> , W <u>21</u>)	47
4.	Darstellung und Charakterisierung der Trideka- flato-Komplexe $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ (M = Mo <u>22</u> , W <u>23</u>) und $(\text{CO})_5\text{MOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ (M = Re <u>24</u> , Mn <u>25</u>)	48
VI.	Übergangsmetall-koordinierte perfluorierte Carboxylate	54
1.	Einführung	
2.	Umsetzung von Methyl-Komplexen mit per- fluorierter Buttersäure (Heptafluorbutansäure)	57
3.	Umsetzungen mit perfluorierter Caprylsäure (Pentadekafluoroktansäure) bzw. ihrem Silbersalz	59
3.1.	Umsetzungen von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{CH}_3$ (M = Mo, W) mit $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$	59

3.2.	Darstellung von $(\text{CO})_5\text{ReOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$	<u>31</u>	61
3.3.	Halogenidabstraktion mit Silbersalz zur Darstellung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$	<u>32</u> <u>33</u>	63
VII.	TTF, 1,4,5,8-Tetrathiafulvalen als Ligand		65
1.	Einführung		65
2.	Umsetzungen von TTF mit $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$	<u>1</u>	66
3.	Weitere Umsetzungen		69
VIII.	Umsetzungen von $(\text{CO})_5\text{MFBF}_3$ (M= Re <u>1</u> , Mn <u>2</u>) mit Alkinen		69
1.	Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{MFBF}_3$ (M= Re <u>1</u> , Mn <u>2</u>) mit 2-Alkinen		70
1.1.	Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$	<u>1</u> mit 2-Alkinen	70
1.2.	Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{MnFBF}_3$	<u>2</u> mit 2-Alkinen	71
2.	Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{MFBF}_3$ (M = Re <u>1</u> , Mn <u>2</u>) mit Phenylacetylen		74
2.1.	Literaturübersicht		74
2.2.	Umsetzungen von $(\text{CO})_5\text{MFBF}_3$ (M= Re <u>1</u> , Mn <u>2</u>) mit Phenylacetylen		78
2.3.	Zusammenfassung		81
3.	Reaktion von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$	<u>1</u> mit $\text{Me}_3\text{Sn-C}\equiv\text{C-CH}_3$	81
3.1.	Einführung		81
3.2.	Reaktion von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$	<u>1</u> mit $\text{Me}_3\text{Sn-C}\equiv\text{C-CH}_3$	83
4.	Reaktion von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$	<u>1</u> mit $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-H}$	87
4.1.	Einführung		87
4.2.	Einige Beispiele für σ, π -gebundene Acetylide		88
4.3.	Reaktion von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$	<u>1</u> mit $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-H}$	89
4.4.	Spektroskopische Charakterisierung von $[(\text{CO})_5\text{Re}(\mu\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-H})\text{Re}(\text{CO})_5]^+ \text{BF}_4^-$	<u>39</u>	90
4.5.	Deprotonierung von <u>39</u> unter Bildung von $(\text{CO})_5\text{Re-C}\equiv\text{C-Re}(\text{CO})_5$	<u>40</u>	97
4.6.	Spektroskopische Daten von $(\text{CO})_5\text{Re-C}\equiv\text{C-Re}(\text{CO})_5$	<u>40</u>	98

IX.	Umsetzungen der Bis(diphosphan)-Eisen-Verbindungen $\text{cis-Fe(dppe)}_2\text{H}_2$ und $\text{trans-Fe(dppe)}_2\text{HCl}$ mit Säuren	100
1.	Einführung	100
2.	Umsetzungen mit $\text{cis-Fe(dppe)}_2\text{H}_2$	102
X.	Untersuchungen zur Reaktion von Cp_2TiCl_2 und AlCl_3	105
1.	Einleitung	105
2.	Umsetzung von Cp_2TiCl_2 und AlCl_3	107
	EXPERIMENTELLER TEIL	110
1.	Arbeitsmethodik	110
2.	Meßgeräte	111
3.	Ausgangsverbindungen	112
3.1.	Perfluorierte Säuren	112
3.2.	N-Haltige Heterozyklen	112
3.3.	Alkine und Aldehyde	112
3.4.	Ausgangsmetall-Komplexe	114
4.	Darstellung der Verbindungen <u>1 - 42</u>	114
4.1.	Darstellung der Verbindungen <u>1-8</u> aus Kapitel I und II	114
4.2.	Darstellung der Verbindungen <u>9-13</u> aus Kapitel III	118
4.3.	Darstellung der Verbindungen <u>14-19</u> aus Kapitel IV	120
4.4.	Darstellung der Verbindungen <u>20-33</u> aus Kapitel V und VI	122
4.5.	Darstellung der Verbindungen <u>34</u> und <u>35</u> aus Kapitel VII	129
4.6.	Darstellung der Verbindungen <u>36-40</u> aus Kapitel VIII	130
4.7.	Darstellung der Verbindungen aus Kapitel IX und X	134
	LITERATURVERZEICHNIS	136
	ZUSAMMENFASSUNG	151

EINLEITUNG

Metallkomplexe, die leicht einen oder mehrere Liganden (Lösungsmittel oder schwach koordinierte Moleküle) abspalten und so koordinativ ungesättigte Komplexe bilden, finden breite Anwendung in der Synthese und in der Katalyse.

- Als katalytische Zentren wirken sie in den technisch so wichtigen Prozessen wie der Fischer-Tropsch-Reaktion, der Olefin- und der Alkin-Metathese, der Oxo-Synthese, der Hydrierung, der Oligo- und Polymerisation und der Cyclisierung von Alkenen und Alkinen ^{1a)}. Bei all diesen Verfahren ist nicht nur hohe Aktivität, sondern auch Selektivität gefragt, die durch die Zahl der freien Koordinationsstellen und die vorliegenden sterischen Verhältnisse beeinflusst werden kann z.B. Ziegler-Natta-Polymerisation ²⁾. Untersuchungen in diesem Zusammenhang führten zu einem für die organische Synthese wichtigen Komplex, der unter dem Namen "Tebbe's Reagenz" $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu_2\text{-CH}_2)(\mu_2\text{-Cl})\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ als neues Wittig-System Furore machte ³⁾.

- In der metallorganischen Chemie werden diese Verbindungen vor allem verwendet, um instabile und außergewöhnliche Teilchen zu fixieren. Das photochemisch erhältliche " $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ " vermag in freiem Zustand äußerst instabiles Schwefelmonoxid in $(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{SO}$ ⁴⁾ zu stabilisieren, sowie "nacktes " Blei in $(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{Pb}$ ⁵⁾ zu binden. Mit " $(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Re}(\text{CO})_2$ " (16 e^- -System) gelang erstmals die Fixierung des Benzols als planares Cyclohexatrien mit zwei unterschiedlichen CC-Bindungs-

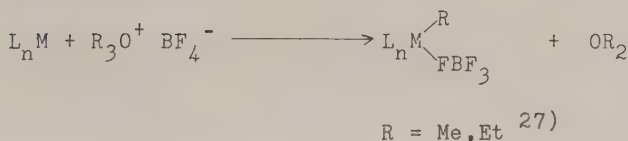
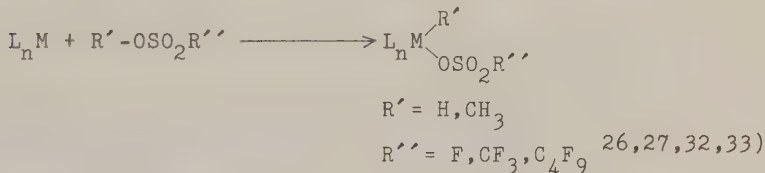
längen von 1.31 Å und 1.40 Å ⁶⁾. Die Zahl der Komplexe, in denen Wasserstoff molekular gebunden ist, nimmt seit dem ersten Beispiel $M(CO)_3(PR_3)_2(\eta^2-H_2)$ ($M = Mo, W$; $R = Cy, iPr$) ⁷⁾ unaufhörlich zu. Jetzt sind auch $Cr(CO)_5(\eta^2-H_2)$ ^{8a-c)}, $Cr(CO)_4(\eta^2-H_2)_2$ ^{8c)}, $CpMo(CO)_2(H)(\eta^2-H_2)$ ^{8d)}, $[HIr(PPh_3)_2L-(\eta^2-H_2)]^+$ ($L = \text{Benzo}[h]\text{quinolin}$) ^{9a)} und $[Ir(PCy_3)_2H_2(\eta^2-H_2)_2]^+$ ^{9b)} charakterisiert.

Einzuschließen ist auch das große Gebiet der C-H-Aktivierung, das vor allem von M.L.H. Green, R.G. Bergman, W.A.G. Graham und R.H. Crabtree verfolgt wird, die Benzol, Cyclohexan, Propan, Neopentan und Methan an ungesättigte oder nackte Übergangsmetalle oxidativ addieren ¹⁰⁾.

- Eine weitere Anwendungsmöglichkeit dieser Komplexe in der präparativen Chemie besteht in der Ausführung von Substitutionsreaktionen, wenn "schwach koordinierende" Anionen ¹¹⁾ enthalten sind. Tatsächlich sind "Kationen" mit ClO_4^- ¹²⁻¹⁴⁾, AsF_6^- ¹⁵⁾, PF_6^- ¹⁶⁾, BF_4^- ¹⁶⁻²⁰⁾, $CR_3SO_3^-$ ($R = H, F$) ²¹⁻²⁶⁾, $C_4F_9SO_3^-$ ²⁷⁾, $OTeF_5^-$ ²⁸⁾, $NSOF_2^-$ ²⁹⁾ und $N(SO_2F)_2^-$ ³⁰⁾ als Gegenionen äußerst reaktiv und verhalten sich wie Lewis-Säuren. Die Metalle, die meist in niedrigen Oxidationsstufen vorliegen, sind im Sinne des HSAB-Konzepts ³¹⁾ als weich zu klassifizieren, die genannten Anionen X^- im Gegensatz dazu als hart. Als ideale Abgangsgruppen sind sie daher bereits unter milden Bedingungen durch sehr schwache Nucleophile wie H_2O , ROH und R_2O zu verdrängen. Je elektrophiler bzw. Lewis-acider das Metallzentrum ist, umso schwächere Basen lassen sich binden.

Die Darstellungsmöglichkeiten für diese Übergangsmetallkomplexe sind bereits sehr vielfältig und vom Anion X^- abhängig:

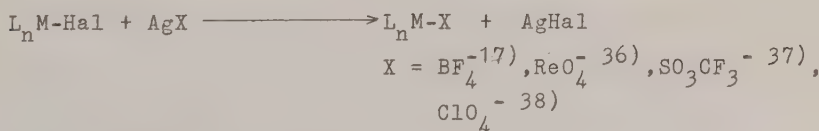
1. Oxidative Additionsreaktionen an 16-Elektronensysteme



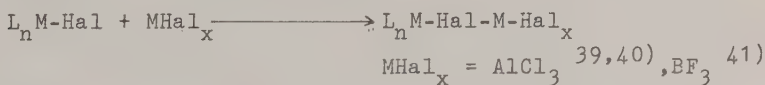
2. Oxidation von dimeren Metallkomplexen z.B. mit $S_2O_6F_2$ ³⁴⁾ oder AsF_5 ³⁵⁾ zur Einführung von $-OSO_2F^-$ bzw. AsF_6^- als Gegenionen.

3. Halogenidabstraktion aus Übergangsmetallhalogeniden mit

a) Silbersalzen



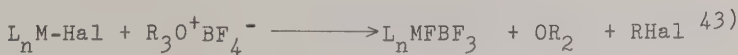
b) Lewis-Säuren des Typs $MHal_x$



c) starken Säuren HX



d) Oxoniumsalzen

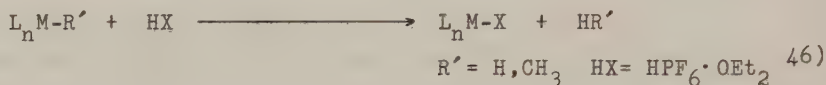


4. Hydrid- und Methylabstraktion aus Übergangsmetallhydriden bzw. Übergangsmetallmethylverbindungen mit

a) Tritylsalzen



b) starken Säuren HX



Die Reaktionen werden teilweise in Anwesenheit von koordinierenden Lösungsmitteln oder anderen guten Liganden durchgeführt, sodaß dann die entsprechenden kationischen Komplexe ($L_n ML'^+$) entstehen.

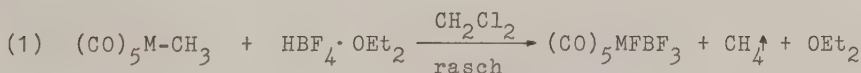
In unserem Arbeitskreis wurden die Darstellung und die Chemie der Verbindungen des Typs $Cp(CO)_2(L)MFEF_x$ ($L = CO, PR_3$; $M = Mo, W$; $EF_x = BF_3, AsF_5, SbF_5, PF_5$), $IndW(CO)_3FBF_3$ und $(CO)_5MFBF_3$ ($M = Mn, Re$), sowie von $Ir(I)$ -, $Ir(III)$ - und $Pt(II)$ -Lewis-Säuren eingehend untersucht ⁴⁷⁾. In der vorliegenden Arbeit werden neue Übergangsmetallkomplexe mit schwach koordinierenden Anionen wie $-OSO_2R$ ($R = CF_3, C_6F_{13}$) und $-OC(O)R$ ($R = C_3F_7, C_7F_{15}$) beschrieben. Ferner wird das chemische Verhalten einiger oben genannter Lewis-saurer Verbindungen gegenüber verschiedenartigen σ - und π -Donoren näher untersucht.

ALLGEMEINER TEIL

I. Darstellung von $(CO)_5MFBF_3$ (M= Re 1, Mn 2) und von $Cp(CO)_3MFBF_3$ (M= Mo 2, W 4)

Die in dieser Arbeit am häufigsten für Substitutionsreaktionen eingesetzten Lewis-sauren Metallkomplexe wurden jeweils frisch nach den in unserem Arbeitskreis ausgearbeiteten Vorschriften hergestellt:

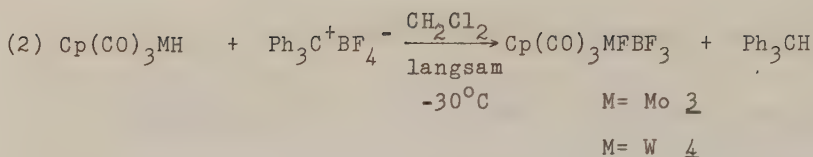
Pentacarbonylrheniumtetrafluoroborat 1 ¹⁸⁾, sowie Pentacarbonylmangantetrafluoroborat 2 ⁴⁸⁾ erhält man vorteilhaft aus den Methylverbindungen $(CO)_5M-CH_3$ (M= Re ⁴⁹⁾, M= Mn ⁵⁰⁾) durch Protonierung mit $HBf_4 \cdot OEt_2$ unter Freisetzung von Methan:



M= Re 1

M= Mn 2

Für die Darstellung von Tricarbonylcyclopentadienylmolybdän- und -wolframtetrafluoroborat ⁵¹⁾ erwies sich die "Titration" der Metallhydride $Cp(CO)_3MH$ (M= Mo ^{52a)}, M= W ⁵³⁾) mit Tri-tyltetrafluoroborat als besonders geeignet. Wie bereits K.H. Sünkel und G. Urban zeigten, ist diese Methode auch auf phosphansubstituierte Hydride des Molybdäns und Wolframs anwendbar. Im Tri-tylsalz kann das Tetrafluoroborat-Anion durch andere Gegenionen wie PF_6^- , SbF_6^- oder AsF_6^- ersetzt werden, die dann wie das BF_4^- Fluoridbrücken zum Metall ausbilden ^{44,45)}.



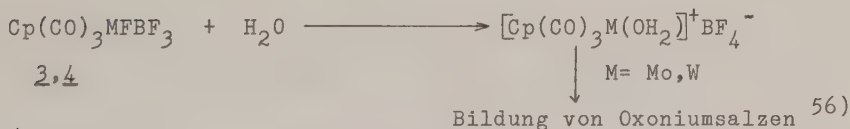
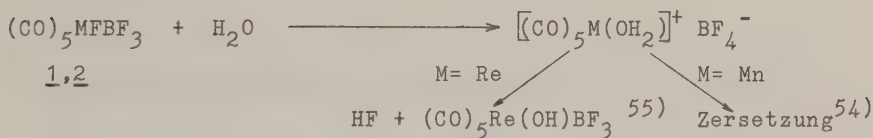
Bevor die Lewis-Säuren für Substitutionsreaktionen eingesetzt werden, kann die Koordination der BF_4^- -Anionen am einfachsten IR-spektroskopisch überprüft werden. Durch einzähnige Koordination des Tetrafluoroborats an ein Metall ergibt sich eine Symmetrierniedrigung von T_d (freies BF_4^-) nach C_s bzw. C_{3v} . Daher werden im IR-Spektrum drei (in 3 und 4) bzw. vier (in 1 und 2) $\nu(^{11}\text{BF})$ -Schwingungen beobachtet. Zusätzlich kann man manchmal auch noch drei oder vier $\nu(^{10}\text{BF})$ -Absorptionen erkennen. Eine zweizähnige Koordination des BF_4^- -Ions, die zur Symmetrie C_{2v} führt, kann in den Komplexen 1-4 ausgeschlossen werden.

Die Zuordnung der Banden wurde schon früher von E.O.Fischer ^{20b)}, K.Schlöter ⁵¹⁾, K.H.Sünkel ^{53a,44)} und K.Raab ⁵⁴⁾ diskutiert.

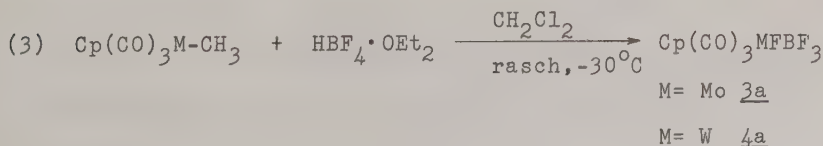
Tabelle 1: $\nu(^{11}\text{BF})$ -IR-Daten von 1-4 in Nujol^{a)}

Verbindung	$\nu(^{11}\text{BF})$ in cm^{-1}				Ref.
<u>1</u> $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$	1162	1128	902	738	54)
<u>2</u> $(\text{CO})_5\text{MnFBF}_3$	1145	1121	902	749	54)
<u>3</u> $\text{Cp(CO)}_3\text{MoFBF}_3$	1130	884	722	-	51)
<u>4</u> $\text{Cp(CO)}_3\text{WFBF}_3$	1149	874	704	-	51)
a) alle Absorptionen stark					

Liegen die Verbindungen 1-4 bereits als Aqua-Komplexe vor, sind sie für weitere Umsetzungen ungeeignet. Am besten erkennt man dies an einer sehr breiten Absorption um 1050 cm^{-1} (tetraedrisches BF_4^-) und an scharfen Absorptionsbanden für die $\nu(\text{OH})$ -Streckschwingung um ca. 3400 cm^{-1} , sowie der $\nu(\text{HOH})$ -Deformationsschwingung um 1600 cm^{-1} . Im Falle der Verbindungen 3 und 4 ist die Bildung des Aqua-Komplexes mit einer Farbänderung von violett nach rot verbunden, was eine IR-spektroskopische Überprüfung überflüssig macht.



Wie in dieser Arbeit gefunden wurde, besteht eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}\text{BF}_3$ 3 und 4 in der Protonierung der Methylverbindungen $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$ ^{52b)}) bei -30°C mit stöchiometrischen Mengen $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ analog zur Reaktion (1). Es entstehen sofort violette Lösungen, aus denen man 3a und 4a ausfällen kann.



Die auf diese Weise hergestellten Komplexe 3a und 4a sind wesentlich empfindlicher als die nach Methode (2) erhaltenen. Der Grund hierfür dürfte einerseits in der sehr raschen Bildung zu suchen sein, die energiereiche Komplexe sehr kleiner Teilchengröße liefert, zum anderen in der Gegenwart von OEt_2 -Spuren: K.Schlöter stellte bereits fest, daß die Zersetzung von 3 in einer CH_2Cl_2 -Lösung, die mit OEt_2 versetzt ist, circa zehnmal rascher abläuft als ohne Etherzusatz ⁵¹⁾. Eine Ether-Komplexbildung, wie sie bereits von K.Schlöter postuliert und von K.H.Sünkel in den Verbindungen $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{OEt}_2)]^+\text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6$) ⁵⁷⁾ nachgewiesen wurde, konnte unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht gefunden werden. Offensichtlich ist BF_4^- in 3a und 4a, wie auch in 1 und 2 ein stärkerer Donor als Ether. Auch die Lewis-aciden Komplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeFBF}_3$ ^{58a,b)} und $\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{FBF}_3$ ⁵⁹⁾ lassen sich in situ aus den Methylverbindungen mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ herstellen.

Tabelle 2: IR-Daten von 3a und 4a

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ (in Nujol)	$\nu(^{11}\text{BF})$ (in Nujol)
<u>3a</u> $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$	2060(vs), 1965(vs,br)	1130 880 720
<u>4a</u> $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$	2045(vs), 1950(vs,br)	1140 870 700

Bei der Anfertigung der Nujolspektren von 3a und 4a entsteht immer etwas $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}(\text{OH}_2)]^+\text{BF}_4^-$, das sich im Carbonylbereich vom unzersetzten Komplex nicht unterscheidet. In Tabelle 2 sind die charakteristischen IR-Daten für 3a und 4a zusammen-

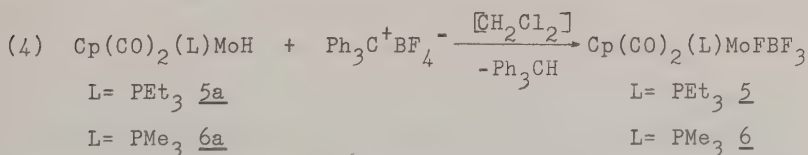
gestellt. Die Zuordnung der 3 $\nu(^{11}\text{BF})$ -Schwingungen erfolgte durch Vergleich der IR-Spektren während der bewußt eingeleiteten Aqua-Komplex-Bildung, wobei die 3 $\nu(^{11}\text{BF})$ -Banden des koordinierten BF_4^- -Anions verschwinden und die breiten Banden für das freie BF_4^- zwischen 1100 und 1000 cm^{-1} erscheinen.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, wie erwartet, ein Singulett bei 5.98 ppm für 3a und eines bei 6.11 ppm für 4a (in CD_2Cl_2 : 5.33 ppm). Die Daten stimmen weitgehend mit den von K.Schlöter angegebenen überein ⁵¹⁾.

II. Dicarbonyl-Cyclopentadienyl-Tetrafluoroborato-Trialkylphosphan-Molybdän (alkyl= ethyl 5, alkyl= methyl 6)

1. Darstellung und IR-spektroskopische Charakterisierung

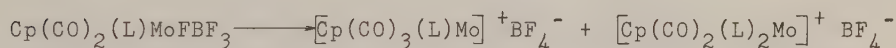
Die Darstellung der phosphansubstituierten Molybdäntetrafluoroborat-Verbindungen 5 und 6 erfolgte gemäß Reaktion (4) nach der bereits erwähnten Methode



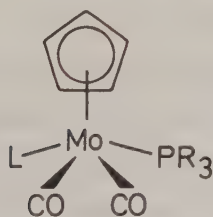
Die analogen Wolframverbindungen sind von G.Urban ⁴⁵⁾, die Verbindung 5 bereits von K.H.Sünkel isoliert und charakterisiert worden ⁴⁴⁾.

Die Phosphan-Metallhydride 5a, 6a erhält man durch CO-Substitution aus $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoH}$ nach der Methode von Poilblanc ⁶⁰⁾ und Green ⁶¹⁾. PMe_3 und PET_3 reagieren bereits bei RT sehr rasch und liefern cis-trans-Gemische (siehe S.11). Die Hydride zeigen das von Faller und Anderson ^{62,63)} beschriebene Phänomen der "Pseudorotation" : eine cis $\rightleftharpoons$ trans-Umwandlung, bei der eine trigonale Bipyramide als Zwischenstufe durchlaufen wird, erfolgt bei RT in Lösung sehr rasch. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{MoH}$ 6a tritt bei RT deshalb nur ein breites Signal bei 21 ppm auf, das jedoch bei -60°C in zwei Signale aufspaltet, die bei 26.7 und 21.5 ppm auftauchen. Im ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{MoH}$ 6a findet man bei RT nur ein Singulett für die C_5H_5 -Gruppe bei 5.18 ppm, ein Dublett (1.5 ppm; $^2J(^{31}\text{P } ^1\text{H}) = 8.8 \text{ Hz}$) für PMe_3 und zwei Hydridsignale (-6.1 ppm (s), (cis); -6.6 ppm (br,s), (trans)⁶⁴⁾). Durch Abkühlen der Lösung auf -40°C wird die "Pseudorotation" so weit eingefroren, daß nicht nur im C_5H_5 -Bereich zwei Signale (5.21 ppm, 5.05 ppm) auftreten, sondern auch zwei geringfügig gegeneinander verschobene Dubletts bei 1.37 und 1.42 ppm ($^2J(^{31}\text{P } ^1\text{H}) = 9.3 \text{ Hz}$) für unterschiedliche PMe_3 -Liganden. Im Hydridbereich erscheint ein Singulett bei -6.24 ppm und ein Dublett bei 6.7 ppm ($^2J(^{31}\text{P } ^1\text{H}) = 41 \text{ Hz}$) (in d^6 -Aceton). Alt und Eichner ⁶⁵⁾ kamen bei ihren Untersuchungen zu ähnlichen Ergebnissen. Hier gelang es auch eine P- Cp_H -Kopplung ($J \approx 1\text{-}2\text{ Hz}$) aufzulösen; damit konnte das bei höherem Feld liegende C_5H_5 -Signal als das dem trans-Komplex zugehörige identifiziert werden.

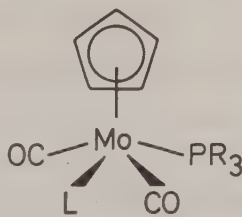
Die Deutung der ^1H -NMR-Spektren von 5 und 6 ist nicht einfach, da meist mehrere Peaks von Zersetzungsprodukten mit ähnlicher chemischer Verschiebung auftreten, wodurch die Zuordnung schwierig wird. Man findet neben den Aqua-Komplexen und ihren Folgeprodukten häufig Disproportionierungsreaktionen:



Erschwerend kommt hinzu, daß die BF_4^- -Komplexe, wie auch die Substitutionsprodukte, in denen FBF_3 durch die Liganden L verdrängt wurde (siehe S.20), cis- und trans-Isomere ausbilden können:



cis



trans

In Lösung erfolgt je nach Art der Substituenten L und PR_3 , wie bereits für $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{PMe}_3)\text{H}$ besprochen, eine intramolekulare cis-trans-Isomerisierung, sodaß entweder nur gemittelte Signale oder auch getrennte Signale zu sehen sind, je nachdem wie hoch die Energiebarriere liegt ^(62,63,66).

Die Koordination des BF_4^- -Anions in 5 und 6 läßt sich wieder IR-spektroskopisch nachweisen.

Tabelle 3: $\nu(^{11}\text{BF})$ -Absorptionen einiger Molybdänkomplexe

Verbindung	$\nu(^{11}\text{BF})$ in cm^{-1}				Ref.
	E	A_1^1	A_1^2	$\Delta\nu$	
<u>3</u> $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$	1130	880	720	250	----
- $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{MoFBF}_3$	1119	901	732	218	44,53a)
<u>5</u> $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)\text{MoFBF}_3$	1137	891	730	246	44,53a)
<u>6</u> $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{MoFBF}_3$	1130	905	740	225	----

Die Größe der Aufspaltung $\Delta\nu = \nu_E - \nu_{A_1^1}$ ⁶⁷⁾ gilt als Maß für die Stärke der Wechselwirkung von Metall und BF_4^- -Anion. Eine stärkere Koordination des BF_4^- -Ions sollte mit einem größeren $\Delta\nu$ -Wert in Einklang stehen. Die Substitution eines CO-Liganden durch ein Phosphan führt zu einer Elektronenanreicherung am Metall und macht es weniger Lewis-sauer, was sich an einer Schwächung der Koordination bemerkbar macht. Die $\Delta\nu$ -Werte der phosphansubstituierten Kationen sind auch durchwegs kleiner als die Differenz $\Delta\nu$ in 3. Neben elektronischen Faktoren scheinen sterische Einflüsse (Kegelwinkel des Phosphans, cis-trans-Isomerie des Komplexes) für die Bindungsstärke ebenso wichtig zu sein.

Die Carbonylabsorptionen von 6 sind in Tabelle 5 aufgeführt.

2. ^{19}F -NMR-Spektroskopie als Nachweis für die Koordination des Tetrafluoroborats

2.1. Einleitung

Bisher ist die Koordination des BF_4^- -Anions nur durch einige Röntgenstrukturanalysen ^{27,67-69)} belegt. NMR-spektroskopisch wurden solche Komplexe von E.O.Fischer et al ^{20b,c)}, von Kawaguchi und Mitarbeitern ⁷⁰⁾ und in unserem Arbeitskreis untersucht.

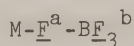
Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{mer}-(\text{MeC})\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)\text{FBF}_3$ ^{20b)} erscheint das Kohlenstoff-(Carbin)-Signal nicht als Dublett, sondern als Multiplett, was als Beweis für die Koordination des BF_4^- -Liganden angesehen werden kann. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurde ein Quintett gefunden, entsprechend einem raschen Platzwechsel der Fluoratome des koordinierten BF_4^- -Anions. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{trans-W}(\text{CO})_4(\text{CPh})\text{FBF}_3$ ^{20c)} zeigte bei -50°C nur ein breites Singulett bei -173.5 ppm. Für $\text{trans-Pd}(\text{R})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{PPh}_3)\text{FBF}_3$ ⁷⁰⁾ wurde im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Doppeldublett bei ca. -155 ppm und ein eng benachbartes, zu höheren Frequenzen verschobenes Multiplett gefunden.

Die meisten ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Studien stammen aus unserem Arbeitskreis von G.Urban und K.H.Sünkel, hauptsächlich an $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{MFBF}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPh}_3)$) ⁷¹⁾. Eine besonders ausführliche Diskussion der ^{19}F -Spektroskopie und ihrer Anwendung auf diese Probleme ist in der Doktorarbeit von G. Urban zu finden ⁴⁵⁾.

Vor kurzem konnte W.H.Hersh die einzähnige Koordination des SbF_6^- -Anions in $(\text{R}_3\text{P})(\text{CO})_3(\text{NO})\text{WFSbF}_5$ spektroskopisch belegen. Er fand für seinen Komplex zunächst ein Dublett im ^{31}P -NMR-Spektrum, das bei etwas höherer Temperatur zusammenbricht und ein Septett ausbildet, entsprechend einem rasch rotierenden FSbF_5^- -Anion ⁷²).

2.2. Diskussion der ^{19}F -NMR-Spektren von $\text{Cp}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)\text{MoFBF}_3$ (R= Et 5, R= Me 6)

Die Benennung der ^{19}F -Atome in 5 und 6, wie auch in den Vergleichsverbindungen, erfolgt gemäß:

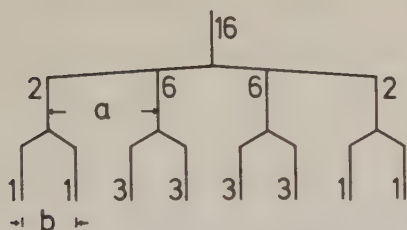


Die genauen Meßdaten sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

2.2.1. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PET}_3)\text{MoFBF}_3$ 5

Im Komplex 5 erscheint bei -82°C das Signal der $\underline{\text{F}}^{\text{b}}$ -Atome als Dublett bei -157 ppm und $\underline{\text{F}}^{\text{a}}$ als quartett-ähnliches Gebilde bei -354 ppm. Die Kopplungskonstante $^2J(^{19}\underline{\text{F}}^{\text{a}}\ ^{19}\underline{\text{F}}^{\text{b}})$ beträgt 92 Hz. Daneben findet man ein intensitätsstarkes Singulett bei -151.8 ppm, das freiem BF_4^- zugeordnet wird. Für $\underline{\text{F}}^{\text{a}}$ ist am Mo kein einfaches Quartett zu erwarten, sondern durch die Phosphor-Fluor-Kopplung sollte jede Linie noch in ein Dublett aufgespalten werden, was jedoch nicht eindeutig

beobachtet werden kann.



relative Intensität

neben jeder Linie

a) $^2J(^{19}\text{F}^a \ ^{19}\text{F}^b)$

b) $^2J(^{31}\text{P} \ ^{19}\text{F}^a)$

Es scheint nur ein Isomeres (cis- oder trans-ständiges FBF_3) vorhanden zu sein, da ein zweites Quartett nicht gefunden wird.

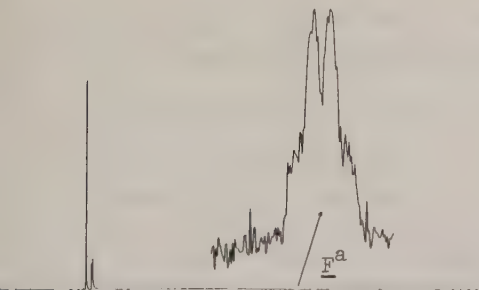


Abbildung 1:

^{19}F -NMR-Spektrum von 5:

"Quartett" für F^a in 5

bei -354 ppm

Erwärmt man auf -68°C so fällt das Dublett bei -157 ppm zu einem schwachen breiten Peak zusammen; die quartett-ähnliche Struktur des Signals bei -355 ppm geht gänzlich verloren. Eine weitere Temperaturerhöhung bis -14°C führt zum totalen Verschwinden dieser beiden Signale; es ist nur noch freies BF_4^- sichtbar. Erneutes Abkühlen auf -74°C beweist die Reversibilität des Prozesses, obwohl das Dublett nun im Verhältnis

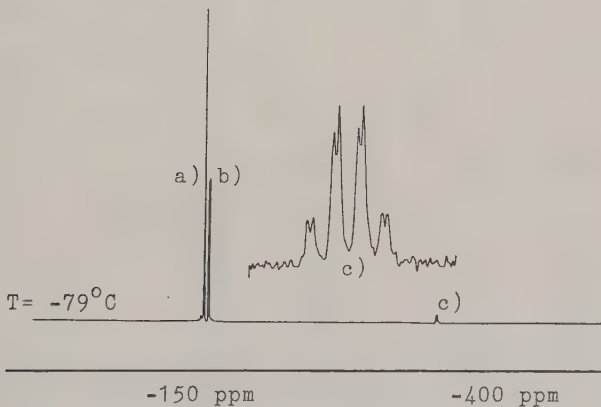
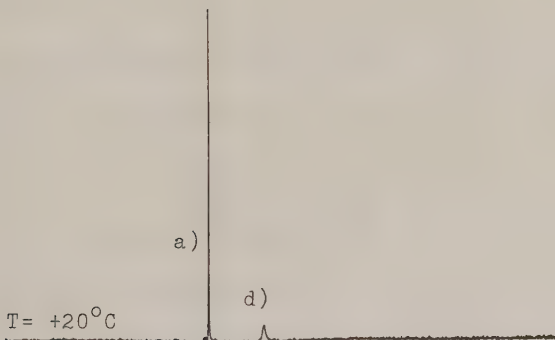
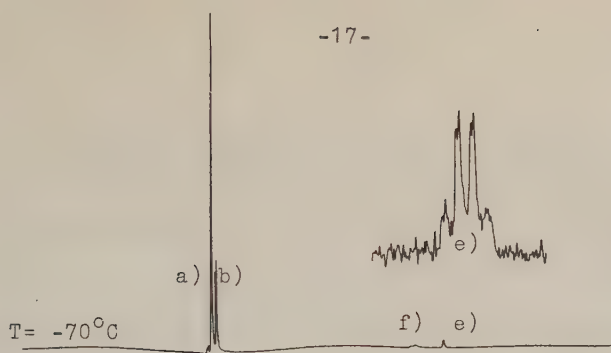


Abbildung 3: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{MoFBF}_3$ 6

Durch Erwärmen von -79°C auf $+20^{\circ}\text{C}$ erfolgt eine Koaleszenz unter gleichzeitiger cis-trans-Umlagerung

a) BF_4^- (frei) b) $\underline{\text{F}}^{\text{b}}$ c) $\underline{\text{F}}^{\text{a}}$ d) FBF_3^- (rotierend)

e)f) $\underline{\text{F}}^{\text{a}}$ in cis- und trans- $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{MoFBF}_3$ 6

bei -348 ppm erscheinen. Bei einer anderen Probe wurde bei ca. -70°C ebenfalls ein breites Signal bei -352.3 ppm neben einem "Quartett" bei -380.4 ppm und einem Dublett bei -156 ppm beobachtet.

Bei -79°C erfolgt der bereits vorher in Abbildung 2 beschriebene Austausch noch sehr langsam, sodaß für $\underline{F}^a$ und $\underline{F}^b$ getrennte Signale und Kopplungen beobachtet werden. Bei -30°C fällt die Kopplung des Dubletts zusammen, entsprechend beginnender Koaleszenz (243°K, $\Delta G^\ddagger \approx 48$ kJ/mol ≈ 12 kcal/mol, $\Delta G^\ddagger$ aus folgender Näherungsformel ⁷³⁾ erhalten:

$$\Delta G^\ddagger \approx T \cdot 1.914 \cdot 10^{-2} \cdot \left[9.972 + \lg \frac{T}{\Delta \nu} \right]$$

T = absolute Temperatur, $\Delta \nu$ = Signaltrennung in Hz).

Die eigentliche Koaleszenz, bei der aufgrund des schnellen Austausches die Signale so breit werden, daß sie nicht mehr sichtbar sind, liegt bei ca. -20°C bis -10°C. Erst bei 0°C ist die Rotation des BF_4 -Liganden so rasch, daß ein neuer breiter Peak zu Tage tritt. Dieses Signal ist mit 3:1 Population bei -213 ppm zu erwarten, was mit der gefundenen Verschiebung von -206 ppm gut übereinstimmt ^{73b,74)}. Kühlt man wieder ab, so wird die Rotation erneut eingefroren. Das Erscheinen von zwei Signalgruppen im Bereich um -360 ppm (e und f in Abbildung 3) zeigt an, daß zusätzlich noch eine cis-trans-Isomerisierung stattgefunden hat.

Am Komplex $\text{Cp}(\text{CO})_2((\text{PhO})_3\text{P})\text{WFBF}_3$, der nur als cis-Isomeres vorliegt, konnte die vollständige Isomerisierung in die trans-FBF₃-Verbindung NMR-spektroskopisch eindeutig verfolgt werden ⁷¹⁾.

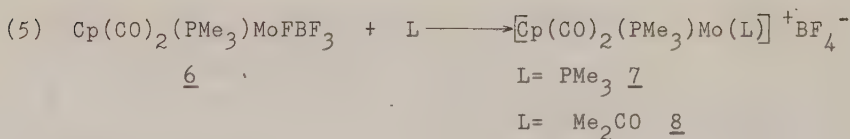
Tabelle 4: ^{19}F -NMR-Daten der Komplexe 5 und 6 und einiger Vergleichsverbindungen

M- $\underline{\text{F}}^{\text{a}}$ - $\underline{\text{BF}}_4^{\text{b}}$									
Nr.	Verbindung	$\underline{\text{F}}^{\text{a}}$	^{19}F $\delta(\text{ppm})$	$\underline{\text{BF}}_4^-$ (unk.)	Δ_1	Δ_2	$^2\text{J}_1$ (Hz)	$^2\text{J}_2$ (Hz)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)
<u>5</u>	$\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Et}_3\text{P})\text{MoFBBF}_3$	-----	$\underline{\text{F}}^{\text{b}}$ -156.9(d) -152.6(s)		4.3	---	92	---	-82
		-354.1 (m)	-157.3 (d) -151.8 (s)		5.5	197	92	---	-82
<u>6</u>	$\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{MoFBBF}_3$	-380.2 (d von q)	-156.9 (d) -152.6 (s)		4.3	223	92	19	-79
-	$\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Et}_3\text{P})\text{WFBF}_3^{\text{a})}$	-----	-155.9 (d) -151.2 (s)		---	---	92	---	-72
		-382.5 (d von q)	-157.3 (d) -149.7 (s) -152.2		5.1	225	97	53	-70
-	$\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{WFBF}_3^{\text{a})}$	-----	-156.1 (d) -149.1 (s)		4.8	---	92	---	-70
		-----	-156.6 (d) -151.3 (s)		5.3	---	98	---	-70

Alle Spektren in CD_2Cl_2 ; chemische Verschiebungen bezogen auf externes CFCl_3 = 0 ppm;
 BF_4^- (unk.) = unkoordiniertes BF_4^- -Anion; $\Delta_1 = \delta\text{F}_4^{\text{b}} - \delta\text{BF}_4^-$; $\Delta_2 = \delta\text{F}^{\text{a}} - \delta\text{F}^{\text{b}}$; a) Ref. 45)
d = Dublett; q = Quartett; $^2\text{J}_1 = ^2\text{J}(\text{F}^{\text{a}} \text{ } ^{19}\text{F}^{\text{b}})$; $^2\text{J}_2 = ^2\text{J}(\text{F}^{\text{b}} \text{ } ^{19}\text{F}^{\text{a}})$

3. Substitutionsreaktionen an $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{MoFBF}_3$ 6 mit PMe_3 und Aceton

Das "Kation" 6 reagiert sehr rasch mit einem weiteren Mol PMe_3 oder Aceton zu disubstituierten Dicarbonylverbindungen. In Tabelle 5 sind die IR-Daten der Verbindungen 6, 7 und 8 zusammengestellt.



Wie bereits erwähnt, besteht in "four-legged piano-stool"-Komplexen die Möglichkeit von cis- und trans-Isomeren. Die relativen Intensitäten der $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR lassen Rückschlüsse auf die Geometrie zu. Da im Nujol-Spektrum von 7 deutliche Intensitätsunterschiede zwischen der höhergelegenen antisymmetrischen und der symmetrischen CO-Schwingung erkennbar sind, deutet dies auf eine trans-Stellung der CO-Gruppen hin ⁷⁵). Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt bei RT ein scharfes Hauptsignal bei 17.5 ppm (trans-Isomer ?) mit einem schwachen Signal bei 34 ppm (cis-Isomer ?). 7 zersetzt sich in Lösung allmählich unter Bildung von $(\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo})_2$. Von K.H. Sünkel wurde eine Reihe weiterer phosphansubstituierter Molybdänverbindungen dieser Art synthetisiert ^{44,53a}).

Tabelle 5: Charakteristische IR-Daten von 6 - 8 in cm^{-1}

$\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{MoFBF}_3$ 6

$\nu(\text{CO})$	1990 (vs), 1900 (vs) ^{a)} 1970 (vs,br), 1875 (vs,br) ^{b)}
$\nu(\text{FBF}_3)$	1130 (s), 905 (s), 740 (s) ^{b)}

$[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\text{Mo}]^+ \text{BF}_4^-$ 7

$\nu(\text{CO})$	1965 (vs), 1880 (vs) ^{a)} 1960 (vs,br), 1870 (vs,br) ^{b)}
$\nu(\text{BF}_4^-)$	1050 (vs,br) ^{b)}

$[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{Me}_2\text{CO})\text{Mo}]^+ \text{BF}_4^-$ 8

$\nu(\text{CO})$	1965 (vs), 1860 (vs) ^{a)} 1965 (vs,br), 1850 (vs,br) ^{b)}
$\nu(\text{BF}_4^-)$	1050 (vs,br) ^{b)}
$\nu(\text{C}=\text{O}-\text{Mo})$	1660 (vs) mit sh bei 1655 ^{b)}

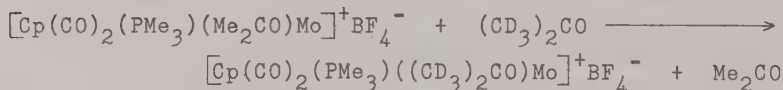
a) in CH_2Cl_2 b) in Nujol

Obwohl Aceton ein schwacher Donor ist, sind mittlerweile eine Vielzahl von Komplexen mit diesem Liganden bekannt. Neben Mono-Aceton-Komplexen gibt es auch Bis- und Tris-Aceton-Komplexe z.B. $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{Me}_2\text{CO})]^{2+}$ ⁷⁶⁾, $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)(\text{Me}_2\text{CO})_2(\text{H})_2]^+$ ⁷⁷⁾, $[\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Me}_2\text{CO})_3]^{2+}$ (M= Rh, Ir) ⁷⁸⁾. Da Aceton leicht gebunden ist, eignen sich die Komplexe für Substitutionsreaktionen ⁷⁶⁾ und sind teilweise auch katalytisch aktiv ⁷⁹⁾. An manchen Metallen geht das Molekül komplizierte Kondensationsreaktionen ein ^{80,81)}. Aceton kann auch "side-on" unter Ausbildung eines Metallaoxirans an ein Metall fi-

xiert sein ⁸²⁾.

Für die Verbindung 8 findet man im IR (in Nujol) eine scharfe $\nu(\text{Mo}-\text{O}=\text{C})$ -Frequenz bei 1660 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1655 cm^{-1} . Im Vergleich zum freien Aceton ($\nu(\text{C}=\text{O}): 1710\text{ cm}^{-1}$) ist sie um 50 bzw. 55 Wellenzahlen erniedrigt. Diese Absorptionslage entspricht den für andere Aceton-Komplexe des Molybdäns gefundenen Werten (vgl. Tabelle 6). Die Aufspaltung der Ketobande des Acetons deutet auf das Vorliegen von cis- und trans-Isomeren hin wie in $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{Me}_2\text{C}=\text{O})\text{Mo}]^+\text{BF}_4^-$ ⁵⁷⁾. Das koordinierte Aceton gibt zwei ^1H -NMR-Signale bei 2.37 und 2.33 ppm (in CD_2Cl_2); daneben ist etwas freies Aceton bei 2.13 ppm zu erkennen.

Die ^1H -NMR-Verschiebung der CH_3 -Gruppe des gebundenen Acetons unterscheidet sich damit nur unerheblich von anderen bekannten Aceton-Komplexen des Molybdäns (vgl. Tabelle 6). Gibt man einige Tropfen d^6 -Aceton zur Lösung von 8, so fallen die Signale bei 2.37 und 2.33 ppm zunächst zusammen und nehmen gleichzeitig an Intensität ab. Ein sehr hoher d^6 -Aceton-Überschuß führt dazu, daß das Signal für koordiniertes Aceton sehr klein wird und das freie Aceton bei 2.01 ppm erheblich an Intensität zunimmt.



Die beiden Singulett bei ca. 2.3 ppm ordnen wir dem cis- und trans-Komplex zu.

Eine Interpretation der Cp-Signale ist etwas schwierig, da

Austausch- und Zersetzungsreaktionen stattfinden. Als Hauptsignale treten ein Singulett bei 5.71 ppm (C_5H_5) mit einem dazugehörigen Dublett bei 1.61 ppm (d, PMe_3 , $^2J(^{31}P-CH_3) = 10$ Hz) und ein Dublett bei 5.55 ppm (d, C_5H_5 , $J(^{31}P-C_5H_5) = 2.4$ Hz) mit einem dazugehörigen Dublett bei 1.66 ppm (d, PMe_3 , $^2J(^{31}P-CH_3) = 10$ Hz) auf. Die letztere Signalgruppe ordnen wir dem trans-Komplex zu, da eine Phosphor- C_5H_5 -Kopplung von ca. 1-2 Hz nur in diesem Isomeren bekannt ist ⁸³).

Zwei Singulett bei 10.99 ppm und 8.28 ppm als Hauptsignale im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum unterstreichen die Anwesenheit von cis- und trans-Isomeren.

Tabelle 6: IR- und 1H -NMR-Daten einiger Molybdän-Aceton-

Komplexe

Verbindung	1H -NMR a, b)	IR ^{c, d}	Ref.
	δ ($\underline{Me}_2CO$)	ν (Mo-O=C)	
$[Cp(CO)_3Mo(OCMe_2)]^+$	2.39	1660	51)
cis- $[Cp(CO)_2(PPh_3)Mo(OCMe_2)]^+$	1.89	1669	57)
trans- $[Cp(CO)_2(PPh_3)Mo(OCMe_2)]^+$	2.37	1657	57)
$[Cp(CO)_2(PMe_3)Mo(OCMe_2)]^+$	2.33, 2.37	1660 mit sh 1655	-- --
Aceton	2.01	1710	--
mit BF_4^- als Gegenion	a) in CD_2Cl_2 b) in ppm c) in Nujol d) in cm^{-1}		

III. Umsetzungen von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ 2 mit N-haltigen Heterozyklen

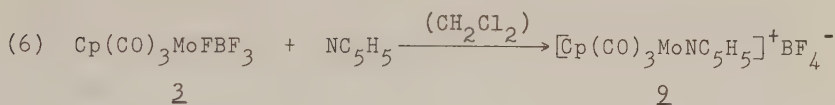
1. Einleitung

Für Substitutionsreaktionen an Lewis-sauren Komplexen wurden in den letzten Jahren hauptsächlich Phosphane, Olefine, in jüngerer Zeit auch Alkine, und schwach koordinierende Liganden wie Wasser, Aceton, THF, Alkohole und Thioether verwendet. N-haltige Liganden, ausgenommen Aceto- und Benzonitril, fanden wenig Interesse. Vereinzelt wurden Pyridin oder substituierte Derivate, bzw. die Chelatliganden Bipyridin und o-Phenanthrolin eingesetzt.

2. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ 2 mit Pyridin

Pyridin ist in der Ligandenstärke etwa mit NH_3 vergleichbar, zieht man die spektrochemische Reihe als Beurteilungskriterium heran ^{1b)}. Es ist allerdings ein schwächerer Ligand als Nitrile ⁸⁴⁾: In $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{H})(\text{L})(\text{dppe})_2]^+$ kann der Ligand L= Pyridin z.B. durch Aceto- und Benzonitril verdrängt werden ⁸⁵⁾. $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{NC}_5\text{H}_5)]^+ \text{X}^-$ ist nicht durch Eintopfreaktion von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}/\text{AlCl}_3$ und Pyridin erhältlich, während der entsprechende Acetonitril-Komplex auf diese Art synthetisiert werden kann ⁸⁶⁾. Im Gegensatz dazu berichten Darensbourg et al von einer effektiven Verdrängung des Acetonitrils durch Pyridin in $[(\text{CO})_5\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CN})]^+ \text{PF}_6^-$ ⁸⁷⁾. Daß Pyridin schwach koordinierte Anionen, wie das ClO_4^- oder das BF_4^- sub-

stituieren kann, wurde beispielsweise an $(\text{CO})_5\text{MnOClo}_3$ ^{12a,13}), $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ ⁸⁸) und $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{H})(\text{Et})\text{Pt}(\text{FBF}_3)_2$ ⁸⁹) nachgewiesen. Reaktion (6) verläuft ebenfalls glatt:



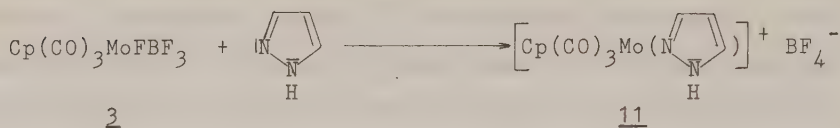
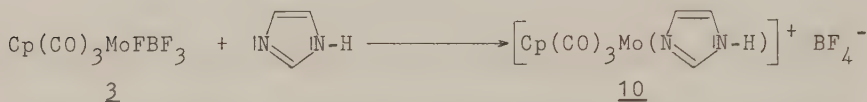
Die IR- und NMR-Daten der Verbindung finden sich in Tabelle 8 und 9. Da eine $\nu(\text{C}=\text{N}=\text{C})$ -Valenzschwingung für Pyridin nicht genau lokalisiert werden kann ⁹⁰), fällt dies somit als Kriterium für einen Bindungsbeweis weg. Doch sind die kombinierten Ringschwingungen eindeutig nach höheren Wellenzahlen verschoben. Zusätzlich sind die für Pyridin charakteristischen Multipletts im ^1H -NMR-Spektrum tieffeldverschoben. Ein Vergleich der Lage der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen mit anderen $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{L})^+$ -Kationen ($\text{L} = \text{N-Donor}$) zeigt deutlich, daß Pyridin der schwächste Ligand der Reihe ist.

Tabelle 7: IR-Daten von $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{L})]^+ \text{BX}_4^-$ ($\text{L} = \text{N-Donor}$)

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ in Nujol	Ref.
$[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})]^+\text{BF}_4^-$	2072, 1988, 1963	51)
$[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+\text{BPh}_4^-$	2070, 2008, 1980	91)
$[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{N}_2\text{H}_4)]^+\text{BPh}_4^-$	2062, 1996, 1969	91)
2 $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{NC}_5\text{H}_5)]^+\text{BF}_4^-$	2060, 1978, 1955	--

3. Umsetzungen von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ 2 mit Imidazol und Pyrazol

Die Substitutionsreaktionen von FBF_3 in 2 durch Imidazol und Pyrazol verlaufen wie Reaktion (6) problemlos.

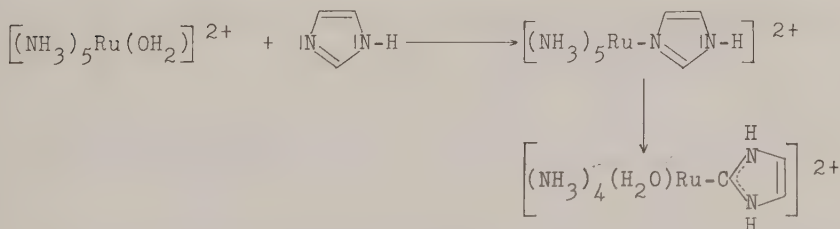


Die Carbonylbanden von 10 und 11 unterscheiden sich von denen der Verbindung 2 kaum und sind für ein Tricarbonyl dieser Art charakteristisch. Auffallend sind im IR-Spektrum die intensiven breiten N-H-Schwingungen bei 3280 cm^{-1} (für 10) und bei 3260 cm^{-1} (für 11). Das Pyrazol N-H von 11 erscheint im ^1H -NMR-Spektrum als breites Signal bei 12.6 ppm durch die Kopplung mit dem Quadrupolkern ^{14}N (Kernspin = 1; 99.7% relative Häufigkeit). Eine zusätzliche Verbreiterung kommt durch den N-H/N-D-Austausch zustande, der wahrscheinlich durch das basische Lösungsmittel Aceton katalysiert wird. Beide Faktoren zusammen sind wohl für das Nichtauffinden des Imidazol-H's im ^1H -NMR-Spektrum verantwortlich. Auch eine direkte Deprotonierung in Lösung ist denkbar, da die Acidität mancher Liganden durch die Komplex-Bildung stark erhöht werden kann. Beispielsweise werden kationische Thioether sehr einfach zu neutralen

Thiolaten durch basische Lösungsmittel deprotoniert ^{45,92}). Bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ mit AgBF_4 und substituierten Pyrazolen entstehen zusätzlich neben den Monomeren Pyrazolat-verbrückte Komplexe, deren Bildung nur über einen Deprotonierungsschritt verständlich ist ⁹³).

Bezüglich aller weiteren IR-Absorptionen (Tab. 8) und der ¹H-NMR-Daten (Tab. 9) gilt das Analoge wie für Pyridin als Ligand.

Imidazol oder Imidazolate sind als Liganden insofern interessant, da diese Gruppierung in Purin und somit in Nucleinsäuren vorliegt. Die Bindung des Imidazols erfolgt zwar gewöhnlich über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs, aber in einigen Fällen ist eine ungewöhnliche Isomerisierung zu einem C-gebundenen Amidin bekannt geworden ^{1c}).



N-gebundene Imidazole bilden häufig auch Brücken zwischen Metallen, z.B. in $(\text{Mn}(\text{Im})(\text{TPP})\cdot\text{THF})_n$ (TPP= Tetraphenylporphyrin; Im= Imidazolat) ^{1c}).

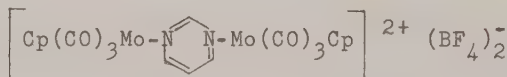
4. Reaktionen von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ 2 mit Pyrimidin und Pyrazin

Im Gegensatz zu Imidazol und Pyrazol, in denen nur ein Stickstoffatom ausgeprägten basischen Charakter hat, da das freie Elektronenpaar des zweiten Stickstoffs (N-H) zur Ausbildung des π -Elektronen-Sextetts des Heterozyklus nötig ist, besitzen Pyrimidin und Pyrazin zwei basische N-Atome, die zur Bindung verfügbar sind.

4.1. Reaktion von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ 2 mit Pyrimidin



Die stöchiometrische Reaktion von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ 2 mit Pyrimidin führt zu 12. Sowohl die C,H,N-Analysen, wie das ^1H -NMR-Spektrum (Integral: Cp/Aromaten = 5/4) deuten daraufhin, daß unter den Reaktionsbedingungen keine Brückenbildung gemäß

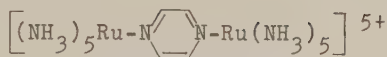


stattfindet.

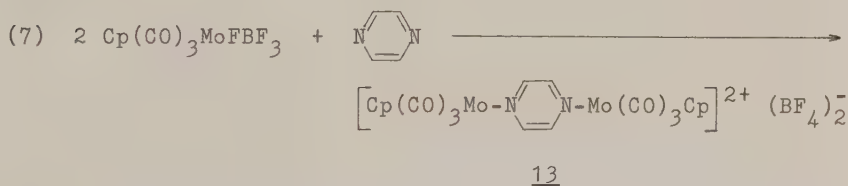
4.2. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ 2 mit Pyrazin

Die wohl berühmteste Pyrazinverbindung ist der sogenannte

Creutz-Taube-Komplex 94):



Obwohl er seit langem bekannt ist, ist er immer noch ein beliebtes Forschungsobjekt, insbesondere seit der Nobel-Preisverleihung an Henry Taube (1983).



Da in Reaktion (7) eine 2:1 Stöchiometrie gewählt wurde, konnte der monomere, unverbrückte Komplex nicht isoliert werden.

13 fällt bei den gewählten Reaktionsbedingungen aus CH_2Cl_2 aus. IR- und ^1H -NMR-Daten von 12 und 13 sind in Tabelle 8 und 9 zu finden.

5. Zusammenfassung

Aus den NMR-Daten in Tab. 9 erkennt man, daß alle Multipletts der N-Heterozyklen durch die Koordination tieffeldverschoben sind. Wählt man die Lage des Cp-Signals als Maß für die Koordinationsstärke, so ergibt sich folgende Abstufung:

Imidazol $\approx$ Pyrazol < Pyridin < Pyrimidin

Der Pyrazin-Komplex 13 kann nicht miteinbezogen werden, da er sich hinsichtlich der Struktur von den Verbindungen 9 bis

Tabelle 8: Charakteristische IR-Daten von 2 - 13 (in Nujol, in cm^{-1})

Nr.	Verbindung mit Heterozyklus	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{Heterozyklus})$ (gebunden) a)	$\nu(\text{Heterozyklus})$ (frei) a)	$\nu(\text{N-H})$ am Komplex
<u>2</u>	Pyridin	2060(vs), 1978(vs, br) 1955(vs, br)	1608(vs), 1570(w) 1540(m)	1575(m), 1595(m)	-----
<u>10</u>	Imidazol	2065(vs), 1995(vs, br) 1950(vs, br)	1585(w), 1550(vs) 1508(vs)	1570(vs), 1540 (vs)	3280(vs, br), 3160 (m) mit sh 3150(m)
<u>11</u>	Pyrazol	2060(vs), 1980(vs, br) 1955(vs, br)	1535(vs)	1555(m), 1535(m)	3260(vs, br), 3165(m)
<u>12</u>	Pyrimidin	2065(vs), 2010(vs) 1985 (vs)	1595(vs), 1560(vs)	1562(vs), 1470 (vs)	-----
<u>13</u>	Pyrazin	2065(vs), 1995(vs) 1965(vs, br)	1590 1515	1490(vs)	-----

a) im Bereich von 1500-1600 cm^{-1}

Tabelle 9: ^1H -NMR-Daten von 2 - 13 (in δ -Aceton: 2.04 ppm) (in ppm)

Verbindung mit Nr.	^1H -NMR-Signale des freien Heterozyklus	^1H -NMR-Signale des gebundenen Heterozyklus	C_5H_5
2	Pyridin Multipletts zentriert bei 8.65, 7.66, 7.36	Multipletts zentriert bei 8.88, 8.18, 7.66	6.22 (s)
10	Imidazol 7.12, 7.13 (doublett- artig), 7.78 (singulettartig) N-H: 11.99 (br)	8.26, 7.48, 7.20 (singulettartig) N-H: nicht sichtbar	6.11 (s)
11	Pyrazol 6.31 (triplettartig) 7.65, 7.67 (doublettartig) N-H: 12.34 (br)	6.64 (triplettartig) 7.93 (doublettartig) 8.15 (doublettartig) N-H: 12.64 (br)	6.12 (s)
12	Pyrimidin 9.17 (singulettartig) 8.80, 8.74 (dubl.art.) 7.52 - 7.40 (Multipl.)	9.46 (singulettartig) 9.40 - 9.00 (Multipl.) 7.77 (triplettartig)	6.29 (s)
13	Pyrazin 8.61 (singulettartig)	8.93, 8.87 (Multipl.)	6.29 (s)

12 unterscheidet. Als sogenannte "elektronenreiche" Heteroaromaten vermögen Imidazol und Pyrazol die Elektronendichte am Metall nicht so stark herabzusetzen wie die "elektronenarmen" Aromaten Pyrimidin und Pyridin.

IV. Aldehyd-Komplexe

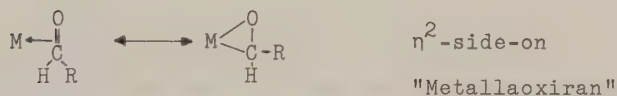
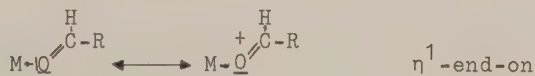
1. Einleitung und Literaturübersicht

Organometall-Komplexe mit Formaldehyd-Liganden sind in jüngster Zeit ein beliebtes Arbeitsgebiet geworden, sind sie doch von erheblichem Interesse als Modellsubstanzen für Zwischenstufen der homogenen CO-Reduktion (Fischer-Tropsch-Chemie) 95,96 a,c).

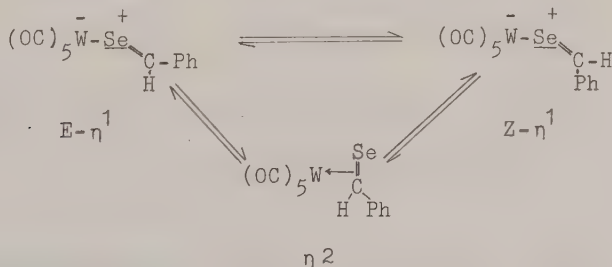
In vielen Fällen weisen die isolierten Komplexe eine Metallaoxiran-Struktur mit η^2 -gebundenem Formaldehyd 95,96 c, 97) auf, was an einigen Beispielen röntgenographisch belegt ist, z.B. in $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{CH}_2\text{O})$ 97 a,98), $\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_2\text{O})$ 99), $\text{Cp}_2\text{V}(\text{CH}_2\text{O})$ 96 c); mit Zirkon erhielt man meist mehrkernige Komplexe mit verbrückten Formaldehyd-Einheiten 96 a,b).

Höhere homologe Aldehyde, wie Acet- und Benzaldehyd, fanden bisher kein besonderes Interesse als Komplexliganden, obwohl Metall-Aldehyd-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle bei Hydroformylierungen spielen (Aldehyde sind Endprodukte des katalytischen Zyklus aus Cobalt-Acyl-Hydriden) 1d). Der Grund ist wahrscheinlich in ihrer vielseitigen Chemie zu suchen:

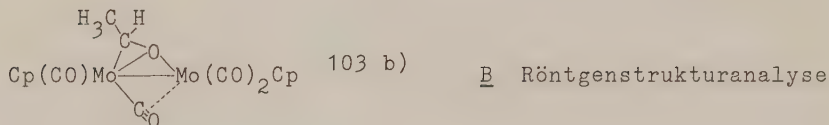
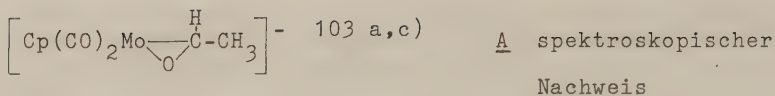
a) Als "Oxaolefine" sind Aldehyde zur η^2 -side-on-Koordination, mit den freien Elektronenpaaren am Sauerstoff zur η^1 -end-on-Koordination befähigt:



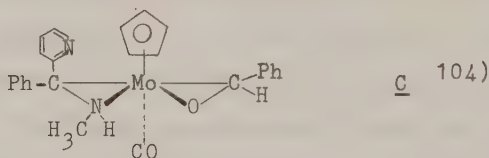
Fixiert man Aldehyde an Ni-(O)-Komplexrümpfe, so erhält man Metallaoxirane (D.Walther)¹⁰⁰⁾. In den kationischen Eisen-Komplexen $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{OC}(\text{H})\text{R})]^+$ sprechen die spektroskopischen Daten für eine end-on-Koordination¹⁰¹⁾. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß H.Fischer et al 1984 im Falle des Selenobenzaldehyds ein Gleichgewicht zwischen den beiden Formen und zusätzlich das Vorhandensein von Konfigurationsisomeren bei "end-on"-Bindung gefunden haben¹⁰²⁾:



M.J.Winter und seiner Arbeitsgruppe gelang vor kurzem die Charakterisierung von Molybdän-acetaldehyd-Komplexen:

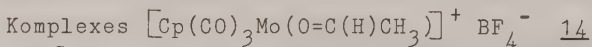


In B werden sowohl die π -Bindung (η^2 -side-on) wie das freie Elektronenpaar (η^1 -end-on) zur Bindung herangezogen. Eine weitere Röntgenstruktur liegt vom Benzaldehydkomplex C vor:

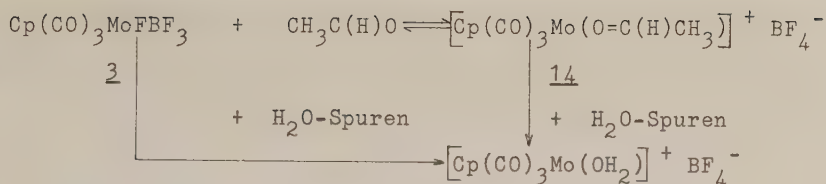


b) Daneben sind die α -ständigen C-H-Bindungen sehr reaktiv und führen über oxidative Additionsreaktionen zu Acylhydriden oder zu reduktiven Kupplungsprodukten ($\text{Ph}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ oder $\text{Ph}-\text{C}(\text{H})(\text{OH})-\text{C}(\text{H})(\text{OH})-\text{Ph}$ aus Benzaldehyd) ¹⁰⁵⁾.

2. Spektroskopische Charakterisierung des Acetaldehyd-



Bei der folgenden Umsetzung weisen IR- und NMR-spektroskopische Daten auf die Existenz von 14 hin, von dem eine Reindarstellung nicht gelang.



Im IR-Spektrum von 14 ist die Ketobande des Acetaldehyds im Vergleich zum freien Acetaldehyd deutlich bathochrom verschoben. Der Shift ist etwa mit dem in Aceton-Komplexen vergleichbar, wo als Ursache die Resonanzstabilisierung mit einer Oxocarbenium-Form ^{51,106)} diskutiert wird. Dies läßt sich auf den Aldehyd-Komplex 14, wie auch die Benzaldehyd-Komplexe 15 bis 19, übertragen:



Im ¹H-NMR-Spektrum wirkt sich die Koordination auf die Signal-lagen für -CH₃ und -C(H)O etwa gleich stark aus, wenn auch im entgegengesetzten Sinne. Da durch die Bindung der Aldehyd-Charakter der -C(H)O-Funktion geschwächt wird, erfährt dieses Singulett eine Hochfeldverschiebung. Die CH₃-Gruppe hingegen wird, wie in vielen Aceton-Komplexen (Tab. 6), etwas entschirmt. Die Kopplungskonstante zwischen -C(H)O und der CH₃-Gruppe wird kaum beeinflusst. Ferner findet man, abgesehen von geringen Mengen an Aquakomplex, neben dem Cp-Signal für 14 (6.04 ppm,s) ein Singulett für Cp(CO)₃MoFBF₃ (6.98 ppm,s) in einer Menge, die genau der des freien Aldehyds entspricht (Integral). Dies bedeutet, daß die Donorstärken von FBF₃ und

$\text{CH}_3\text{C(H)O}$ fast gleich sind. In $[(\text{CO})_5\text{Re}(\text{O}=\text{C(H)CH}_3)]^+\text{BF}_4^-$ verdrängt das schwach koordinierende Anion FBF_3 bei RT. im Hochvakuum den Acetaldehyd sogar vollständig ⁸⁸⁾.

Tabelle 10: IR- und ^1H -NMR-Daten von 14 und $\text{CH}_3\text{C(H)O}$

IR a)	$\text{CH}_3\text{C(H)O}$	<u>14</u>	Δ b)
$\nu(\text{O}=\text{C})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	1725(vs)	1665(vs)	60
$\nu(\text{O}=\text{C})(\text{Nujol})$	1715(vs)	1665(vs)	50
$\nu(\text{CO})(\text{Nujol})$	-----	2060(vs), 1970(vs, br)	--

a) in cm^{-1} ; b) Δ =Differenz der $\nu(\text{O}=\text{C})$ -Bande im freien und koordinierten Zustand

^1H -NMR a)b)	$\text{CH}_3\text{C(H)O}$	<u>14</u>	Δ c)
$\delta \underline{\text{CH}_3}\text{C(H)O}$	2.17 (d, J= 2.9 Hz)	2.48 (d, J= 3.2 Hz)	0.31
$\delta \text{CH}_3\text{C}(\underline{\text{H}})\text{O}$	9.75 (q, J= 2.9 Hz)	9.48 (q, J= 3.2 Hz)	0.27
$\delta \text{C}_5\underline{\text{H}}_5$	----	6.04 (s)	

a) in CD_2Cl_2 b) in ppm c) Δ =Differenz der ^1H -NMR-Verschiebungen im freien und koordinierten Zustand

3. Hydridabstraktion mit Benzylumhexafluoroantimonat

$\text{PhCO}^+\text{SbF}_6^-$ zur Darstellung von kationischen Benzaldehyd-Komplexen

3.1. Einführung

Die Hydridabstraktion aus $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit Tritylsalzen und anschließender Umsetzung mit Benzaldehyd führt zur Bildung von 15 und 16.

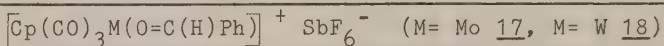


Die Benzaldehyd-Komplexe 15 und 16 können als orange Pulver gefällt werden, sind aber nie analysenrein. Sie weisen die gleichen charakteristischen IR- und ^1H -NMR-Daten wie 17 und 18 auf (Tab. 11). Die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen deuten auf ein Gleichgewicht hin, wie es bereits für 14 angedeutet wurde.

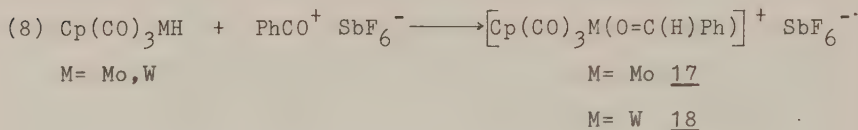


Dies erklärt zudem ihre Wasserempfindlichkeit (siehe dazu: Erläuterungen in IV.5.).

3.2. IR- und NMR-spektroskopische Charakterisierung von



Als vorteilhafte Methode Benzaldehyd-Komplexe darzustellen, erwies sich die Hydridabstraktion mit einem Benzylium-Salz:

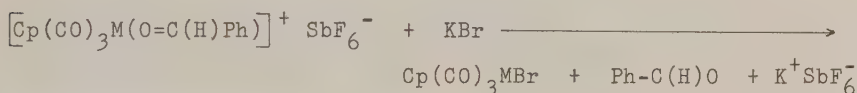


Die "Benzylium-Methode" ist der vorher erwähnten Darstellungsreaktion überlegen, da man die Herstellung des 16-Elektronensystems und somit die Bildung von Aqua-Komplexen vermeidet. Nicht auszuschließen ist, daß die Stabilisierung der Aldehyd-Komplexe allein dem Wechsel des Gegenions von Tetrafluoroborat nach Hexafluoroantimonat zuzuschreiben ist (siehe IV.5.). $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbCl}_6^-$ ist aufgrund seiner chlorierenden Wirkung für die Bildung von Acetaldehyd-Komplexen nach dem obigen Reaktionsprinzip nicht geeignet. Es wird aus $\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})\text{O}$ und SbCl_5 hergestellt und liegt nur zu einem geringen Prozentsatz als Salz vor ¹⁰⁷⁾.



Acylium-Salze werden in der organischen Chemie vor allem als Acylierungsmittel eingesetzt, sind aber als Protonenabstraktoren, von wenigen fragwürdigen Beispielen abgesehen, unbekannt ¹⁰⁸⁾.

Die charakteristischen IR-Daten von 17 und 18 sind in Tab. 11 zusammengestellt. Die $\nu(\text{M-O=C})$ -Aldehyd-Frequenzen sind gegenüber dem freien Aldehyd um 62 (in 17) bzw. 74 cm^{-1} (in 18) nach tieferen Wellenzahlen hin verschoben. Die IR-Spektren der Verbindungen 17 und 18 müssen unbedingt in Nujol aufgenommen werden, da beim Pressen mit KBr folgende Reaktion eintritt:



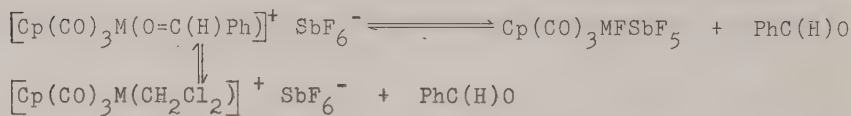
Während dieser Reaktion verschwinden die Absorptionen bei 1620 bzw. 1608 und 1612 cm^{-1} , die der M-O=C -Gruppe zuzuordnen sind. Die Phenylring-Schwingungen werden durch die Koordination in ihrer Lage kaum beeinflusst (1592, 1575 cm^{-1} Komplex in Nujol; 1595, 1580 cm^{-1} im Benzaldehyd, im KBr-Preßling freigesetzt).

Tabelle 11: IR-Daten von 17 und 18 in Nujol in cm^{-1}

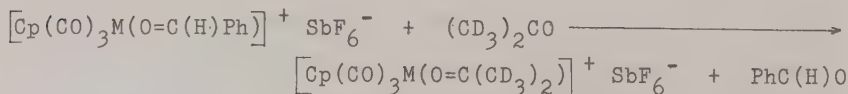
<u>$\left[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{O}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})\right]^+ \text{SbF}_6^-$ <u>17</u></u>	
$\nu(\text{CO})$	2070, 2015, 1975
$\nu(\text{Mo-O=C(H)Ph})$	1620 (vs) mit sh 1630, 1610 in Spuren freier Benzaldehyd: 1682 (vw)
$\nu(\text{SbF}_6^-)$	650 (vs, br)

$[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}(\text{O}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]^+ \text{SbF}_6^-$	<u>18</u>
$\nu(\text{CO})$	2060, 2002, 1955
$\nu(\text{W}=\text{O}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})$	1608 (vs), 1612 (vs) mit sh 1620 in Spuren freier Benzaldehyd: 1682 (vw)
$\nu(\text{SbF}_6^-)$	650 (vs, br)

Die gemäß (8) erhaltenen Benzaldehyd-Komplexe sind schwerlöslich in CD_2Cl_2 ; dieses ist aber das einzig vorteilhafte Lösungsmittel für ihre ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung. Bleiben die Verbindungen längere Zeit darin gelöst, kann die Zunahme an freiem Benzaldehyd an der Intensitätserhöhung des Singulett bei 9.97 ppm beobachtet werden, obwohl sich die Lage des Cp-Signals nicht ändert. Ob die Freisetzung des Aldehyds mit einer gleichzeitigen Koordination des SbF_6^- -Anions oder der Bildung eines CH_2Cl_2 -Komplexes einhergeht, läßt sich nicht entscheiden. (17 und 18 enthalten auch im festen Zustand ein Mol CH_2Cl_2).



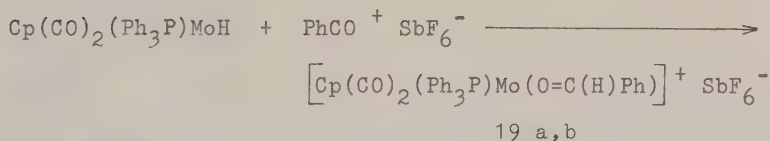
Einige Tropfen d^6 -Aceton verdrängen den Aldehyd bei RT sehr schnell, d.h. daß Aceton der stärkere Donor ist.



Da im Cp-Bereich neben den Signalen für Aldehyd- und Aceton-Komplexe noch ein drittes Signal auftaucht, ist vermutlich auch $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MFSbF}_5$ an diesem Austausch beteiligt.

Die relevanten ^1H -NMR-Daten der Verbindungen 17 bis 19 und einiger Vergleichsverbindungen sind in Tabelle 12 zu finden.

4. Darstellung und Charakterisierung von

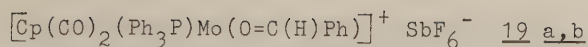


19 fällt als cis-trans-Gemisch an. Die $\nu(\text{Mo}-\text{O}=\text{C})$ -Frequenzen für die beiden Isomeren sind 30 cm^{-1} voneinander getrennt. Im ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 12) findet man für koordinierten Benzaldehyd trotzdem nur ein Singulett bei 8.94 ppm. Die Cp-Signale bei 5.81 (s) und 5.68 ppm (s) stammen vermutlich aus den cis- und trans-Komplexen 19 a, b, denn bei Zugabe einiger Tropfen d^6 -Aceton fallen sie zu einem Singulett bei 5.71 ppm zusammen unter gleichzeitiger quantitativer Aldehyd-Freigabe, erkennbar am totalen Verschwinden des Aldehyd-Protons bei 8.94 ppm und erneutem Erscheinen des Signals bei 10 ppm. Durch Vergleich mit $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Mo}(\text{O}=\text{C}(\text{Me})_2)]^+ \text{BF}_4^-$ ⁵⁷⁾ lassen sich die mit *gekennzeichneten Daten der cis-Verbindung zuordnen. Im IR- und in den NMR-Spektren sind zusätzlich Zersetzungsprodukte zu erkennen.

Tabelle 12: ^1H -NMR-Daten von Benzaldehyd-Komplexen

Nr.	Verbindung a)	Gerät	LM	PhC(H)O	PhC(H)O (δ)	Δ^b	C_5H_5	Ref.
<u>C</u>	PhC(H)O (frei)	90	CD_2Cl_2	--	10.0 (s)			--
	$\text{Cp(CO)}_2(\text{L}_2)\text{Mo}(\eta^2\text{-PhC(H)O})$	60/90	--	--	5.22 (s)			104)
	$(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-PhC(H)O})$	--	C_6D_6	--	5.58 (t)			100)
	$(\text{TME})\text{Ni}(\eta^2\text{-PhC(H)O})$	--	C_6D_6	--	2.30 (s)			100)
	$[\text{Cp(CO)}_2\text{Fe}(\text{O}=\text{C(H)Ph})]^+\text{PF}_6^-$		CD_2Cl_2	--	9.41 (s)			101)
<u>15</u>	$[\text{Cp(CO)}_3\text{Mo}(\text{O}=\text{C(H)Ph})]^+\text{BF}_4^-$	90	CD_2Cl_2	--	9.67 (s)	0.33	6.08	--
<u>17</u>	$[\text{Cp(CO)}_3\text{Mo}(\text{O}=\text{C(H)Ph})]^+\text{SbF}_6^-$	90	"	7.98-7.55(m)	9.51 (s)	0.49	6.07	--
<u>16</u>	$[\text{Cp(CO)}_3\text{W}(\text{O}=\text{C(H)Ph})]^+\text{BF}_4^-$	90	"	--	9.71 (s)	0.29	6.19	--
<u>18</u>	$[\text{Cp(CO)}_3\text{W}(\text{O}=\text{C(H)Ph})]^+\text{SbF}_6^-$	90	"	7.97-7.36(m)	9.57 (s)	0.41	6.19	--
<u>19</u>	$[\text{Cp(CO)}_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Mo}(\text{O}=\text{C(H)Ph})]^+\text{SbF}_6^-$	90	"	7.82-7.16(m)	8.94 (s)	1.06	--	--

a) falls nicht anders angegeben, σ^1 -end-on-Koordination des Aldehyds; b) $\Delta = (\delta \text{freier PhC(H)O}-\delta \text{gebund. PhC(H)O})$
 LM= Lösungsmittel



IR-Daten in Nujol a)

$\nu(\text{CO})$	1980 (vs,br), 1905 (vs,br)
$\nu(\text{Mo}-\text{O}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})$	1650* (vs), 1620 (vs)
$\nu(\text{SbF}_6^-)$	660 (vs)
^{31}P -NMR-Daten b)	42.9* ppm (s); 51.5 ppm (s)
	a) in cm^{-1} b) in CH_2Cl_2

5. Zusammenfassung

Acet- und auch Benzaldehyd sind in den Verbindungen 14 - 19 labil gebunden. Da die Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ des freien und koordinierten Aldehydprotons klein sind, läßt sich die Bindung am besten durch eine η^1 -end-on-Koordination beschreiben. Welche Gleichgewichte in CD_2Cl_2 -Lösung tatsächlich vorliegen, ist schwierig zu entscheiden und sicherlich temperaturabhängig.

Die Untersuchungen der Komplexe 14 - 19 legen die folgende Abstufung der Donoreigenschaften verschiedener Liganden nahe:



Ähnliche Verhältnisse in SO_2 -Komplexen sind dafür verantwortlich, daß $\left[(\text{CO})_5\text{M}(\text{SO}_2) \right]^+ \text{BF}_4^-$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) nur in Lösung existiert ¹⁰⁹⁾, die AsF_6^- bzw. SbF_6^- -Salze jedoch dargestellt werden können. Sie geben SO_2 erst im Hochvakuum bei etwas er-

höherer Temperatur ab. Die Zersetzungen der SO_2 - wie der Aldehyd-Komplexe sind als nucleophiler Angriff der Anionen AsF_6^- , SbF_6^- bzw. BF_4^- zu verstehen, d.h. die Komplexstabilität ist nur von der Stärke der dem Anion zugrunde liegenden Lewis-Säure abhängig. Auf die gleichen Ursachen ist zurückzuführen, daß Et_2O -⁵⁷⁾ und CH_2Cl_2 -Komplexe^{51,16)} nur mit SbF_6^- , AsF_6^- und PF_6^- als Gegenionen, nicht aber mit BF_4^- charakterisiert werden konnten.

V. Reaktionen von Übergangsmetallverbindungen mit perfluorierten Sulfonsäuren HX (X= OSO_2CF_3 , $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$)

1. Einleitung und Literaturübersicht

Trifluormethansulfonat (kurz Triflat= OTf) ist in der Übergangsmetallchemie als schwach-kordinierender ein- und mehrzähniger Ligand (z.B. in $\text{CuOTf} \cdot \text{Cyclohexen}$)¹¹⁰⁾ bekannt.

Die einzähnige Koordination, wie sie beispielsweise an Pt- und Ir-Komplexen^{27,47,115)} vorliegt, wurde in unserer Arbeitsgruppe mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen.

In $(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{OTf}$ ²⁴⁾ ist die Bindung des Triflats röntgenographisch gesichert. Der Fe-O-Abstand beträgt 2.01 Å. In Au-²²⁾ und Pd-Komplexen²³⁾ findet man 2.20 Å bzw. 2.27 Å; in den Bistriflaten des Titan und des Zirkons ($\text{Cp}_2\text{TiOTf}_2$ ¹¹¹⁾, $\text{Cp}_2\text{ZrOTf}_2(\text{THF})$ ³⁷⁾ 2.00 bzw. 2.22 Å. Seit längerem ist $(\text{CO})_5\text{MnOTf}$ ^{112,25)} und $(\text{CO})_5\text{ReOTf}$ ¹¹²⁾ bekannt. Als jüngstes Beispiel dieser Verbindungsklasse sei $\text{Cp}(\text{CO})(\text{CS})\text{FeOTf}$ erwähnt, das von Angelici und Dunker¹¹³⁾ beschrieben wurde.

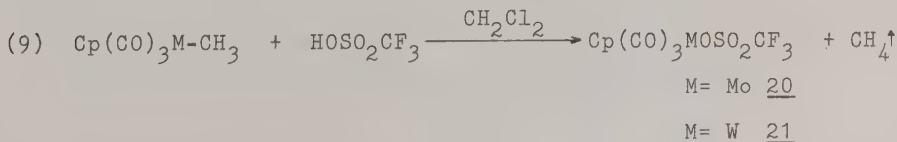
Obwohl Triflat häufig durch Fluor-^{26,34)} und p-Tolylsulfonat ¹¹⁴⁾ ersetzt wurde, fanden höhere perfluorierte Sulfonate wenig Interesse. Iridium(III)-Komplexe mit gebundenem $C_4F_9SO_3^-$ ^{27,115)} wurden isoliert. Der stärker elektronenziehende Nonaflat-Substituent schwächt im Vergleich zu CF_3 die M-O-Bindung und ist in der organischen Chemie als bessere Abgangsgruppe bekannt.

$C_8F_{17}SO_3^-$ wurde von A.R.Siedle ¹¹⁶⁾ für die Darstellung von $[(Ph_3P)_3Rh]^+$ verwendet. Bevorzugt wurden hier andere Fluor-säuren wie $(CF_3SO_2)_2CH_2$, $(CF_3SO_2)_2CH(Ph)$ und $(CF_3SO_2)_2NH$ eingesetzt.

Die Säure $C_6F_{17}SO_3H$ ist eine hygroskopische, wachsig Substanz, die wasserfrei nur durch Sublimation unter Zusatz von konzentrierter H_2SO_4 erhältlich ist. Durch den C_6F_{13} -Rest erhält man Salze, die in organischen Lösungsmitteln besser löslich sind als Sulfonate mit CF_3SO_3 -Gruppen; der Elektrozug durch die Fluoratome schwächt aber die Koordinationsfähigkeit.

2. Darstellung von $Cp(CO)_3MOSO_2CF_3$ (M= Mo 20, M= W 21)

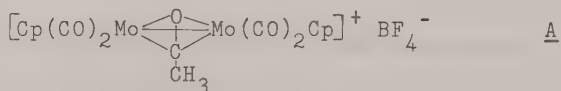
Bei der Reaktion von $Cp(CO)_3M-CH_3$ (M= Mo, W) mit $HOSO_2CF_3$ erhält man in guten Ausbeuten die rotvioletten Verbindungen 20 und 21.



20 wurde unseres Wissens nach bisher nicht charakterisiert. K.Schlöter konnte 21 nach Disproportionierung eines Carben-Komplexes isolieren ⁵¹⁾.

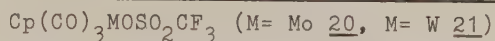
Die Umsetzungen von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$ und $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WH}$ mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ eignen sich nicht zur Reindarstellung von 20 und 21. Die bisher bekannten Triflato-Komplexe wurden hauptsächlich aus Metallhalogeniden und AgOTf ^{111,37)} oder über oxidative Additionen von $\text{R-OSO}_2\text{CF}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{H}$) ^{32,33,26)} hergestellt. M. Brookhart weist daraufhin, daß die Spaltung von Alkylverbindungen mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in CH_2Cl_2 (analog Reaktion (9)) ein allgemeiner Syntheseweg für Cp- bzw. $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ist ²⁴⁾. Wie in 51) entstand $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{OTf}$ durch Zersetzung eines Carbenkomplexes.

Aus der Methylabstraktion in $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-CH}_3$ mit $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ ¹¹⁷⁾ geht der acetyl-verbrückte Komplex A hervor, wobei zunächst gebildetes " $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}$ " nicht umgesetzte Methylverbindung angreift. Die Bildung einer analogen Brücke wurde bei der Herstellung von 20 und 21 nicht beobachtet, wahrscheinlich aufgrund der kürzeren Reaktionszeiten und der festeren $\text{M-OSO}_2\text{CF}_3$ -Bindung im Vergleich zu M-FBF_3 .



Hinweise, daß die Methylabstraktion von einer Hydridabstraktion mit gleichzeitiger Carbenbildung begleitet wird, wie sie bei der Reaktion von $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{M-CH}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{PR}_3$) mit $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{AsF}_6^-$ erfolgt ¹¹⁸⁾, ergaben sich nicht.

3. IR- und MS-spektroskopische Charakterisierung von



Die ^1H -NMR-Verschiebungen der Cp-Signale, wie die relevanten IR-Daten von 20 und 21, sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Durch die einzähnige Koordination des CF_3SO_3^- -Anions an das Metall wird die lokale Symmetrie der Sulfonat-Gruppe von C_{3v} auf C_s erniedrigt. Im IR-Spektrum treten daher statt der zwei SO-Valenzschwingungen (E, A_1) drei $\nu(\text{SO})$ -Schwingungen auf (A'' , A'^1 , A'^2), wie in Tabelle 13 gezeigt. Die $\nu(\text{CF})$ -Banden werden durch die O-Koordination der SO_3 -Gruppe kaum beeinflusst.

Die Zuordnungen der SO- und der CF-Banden im $\text{CF}_3\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ erfolgte gemäß der Untersuchungen von A.R. Byington und W.E. Bull ¹¹⁹⁾. Aufgrund der starken Kopplung der SO_3^- und CF_3 -Schwingungen, die identische Symmetrien (A_1, E) haben, sind diese Zuordnungen jedoch schwierig und werden von anderen Autoren nicht übernommen ¹¹⁹⁾. Wir stimmen mit ¹¹⁹⁾ überein, da durch die Koordination die IR-Bande bei 1280 cm^{-1} ein "Splitting" erfährt und diese daher der antisymmetrischen SO-Schwingung zuzuordnen sein sollte.

Die Arbeitsgruppe um W.C. Trogler bevorzugt die Ergebnisse von Aubke et al ¹²⁰⁾ und gibt für die symmetrische SO-Schwingung im NaOTf bzw. in $(\text{PPN})^+\text{OTf}^-$ 1168 bzw. 1182 cm^{-1} an ¹¹²⁾. Die Zuordnung der IR-Banden für koordiniertes Triflat in $(\text{OC})_5\text{Mn-OTf}$ und $(\text{OC})_5\text{ReOTf}$ differiert daher mit unseren Ergebnissen für koordiniertes Triflat in $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MOTf}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

$(\text{CO})_5\text{MnOSO}_2\text{CF}_3$ ^{a)}	$\nu(\text{SO})$ ^{b)} : 1336 (s), 1179 (m), 1013 (m)
	$\nu(\text{CF})$ ^{b)} : 1234 (s), 1202 (s)
$(\text{CO})_5\text{ReOSO}_2\text{CF}_3$ ^{a)}	$\nu(\text{SO})$ ^{b)} : 1343 (m), 1174 (m), 1006 (s)
	$\nu(\text{CF})$ ^{b)} : 1235 (m), 1202 (s)
	a) Ref. 112) b) in CH_2Cl_2 c) in cm^{-1}

Selbst bei der Herstellung eines KBr-Preßlings bleibt die Metall-Triflat-Bindung in 20 und 21 bestehen. Daß Triflat sehr stark koordiniert, findet seine Bestätigung auch im Massenspektrum von 20 und 21. Zwar kann man unter den angewandten Meßbedingungen den unzersetzten Molekülpeak nicht beobachten, aber doch zwei Abspaltungsreihen: $[\text{Cp}(\text{CO})_{0-2}\text{MOTf}]^+$ (M= Mo, W) neben $[\text{CpM}(\text{CO})_{1-3}]^+$, ferner intensive Signale für $[\text{CpMQ}]^+$ (M= Mo, W) (Tabelle 15), was auch als Indiz für eine starke Metall-Sauerstoff-Bindung angesehen werden kann.

4. Darstellung und Charakterisierung der Tridekaflato-Komplexe $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ (M= Mo 22, M= W 23) und $(\text{CO})_5\text{MOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ (M= Re 24, M= Mn 25)

Die Methode, wie sie zur Darstellung von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MOTf}$ verwendet wurde, ist universell einsetzbar: die Methylabstraktion aus $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M-CH}_3$ und $(\text{CO})_5\text{M-CH}_3$ mit $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{H}$ führt zu den entsprechenden Sulfonato-Komplexen unter Methanabspaltung.

Tabelle 15: Massenspektroskopische Daten von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MOSO}_2\text{CF}_3$

(M= Mo 20, M= W 21) (RT, 70 eV, 0.01 V)

Bemerkung: Die Mo- und W-Fragmente besitzen charakteristische Isotopenmuster mit folgender Intensitätsverteilung:

für Mo: $(m/z):(m/z+2):(m/z+3):(m/z+4):(m/z+5):(m/z+6):(m/z+8)=$
 15 : 9 : 16 : 17 : 10 : 24 : 10 =

Mo(92):Mo(94): Mo(95): Mo(96): Mo(97): Mo(98): Mo(100)

für W: $(m/z):(m/z+2):(m/z+3):(m/z+4):(m/z+6)=$
 0.1: 26 : 14 : 31 : 29 =

W(180):W(182): W(183): W(184): W(186)

In der folgenden Tabelle ist jeweils nur der intensivste Isotopenpeak (für Mo 98 und W 184) angegeben.

	$\text{CpMo}(\text{CO})_n\text{OSO}_2\text{CF}_3^+$		$\text{CpMo}(\text{CO})_n^+$		$\text{Cp}(\text{CO})_n\text{WOSO}_2\text{CF}_3^+$		$\text{CpW}(\text{CO})_n^+$	
n	m/z	Int.	m/z	Int.	m/z	Int.	m/z	Int.
0	312	48	163	100	398	50	249	48
1	340	5	191	20	426	17	277	24
2	368	14	219	27	454	19	305	18
3	396	0	247	24	482	0	333	19

	CpMoO^+	$\text{C}_3\text{H}_3\text{Mo}^+$	CHMo^+	Mo^+
m/z	179	137	111	98
Int.	76	47	22	38

	CpWOF^+	CpWO^+	$\text{C}_3\text{H}_3\text{WO}^+$	$\text{C}_3\text{H}_3\text{W}^+$	WO^+	W^+
m/z	284	265	239	223	200	184
Int.	59	100	58	25	12	--

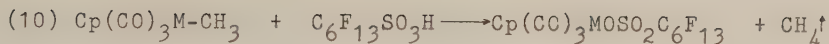
Tabelle 13: IR-Banden der Triflat-Gruppe in verschiedenen Verbindungen (in Nujol; in cm^{-1})

Nr.	Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{SO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CF})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CF})$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO})$
	$\text{CF}_3\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ 119)	E 1280 A $\searrow$ A $\nearrow$	A $_1$	E	A $_1$
20	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoOSO}_2\text{CF}_3$	1320 1198	1230 A $_1$	1168 E	1035 A $_1$
21	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WOSO}_2\text{CF}_3$	1328 1205	1225 1228	1175 1180	1005 1010

Tabelle 14: IR-Daten der Komplexe 20 - 23

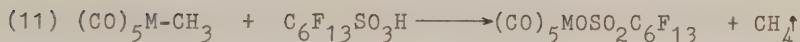
Nr.	Verbindung	$\nu(\text{CO})$ (in Nujol)	$\nu(\text{CO})$ (LM) ^{a, b}	$\delta^1\text{H-NMR}$ c)
20	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoOSO}_2\text{CF}_3$	2073 (s), 1995 (vs), 1962 (vs)	2060 (s), 1980 (vs, br) ^a	5.85 (s)
22	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	2065 (s), 1985 (vs, br)	2065 (s), 1980 (vs, br) ^b	5.86 (s)
21	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WOSO}_2\text{CF}_3$	2067 (s), 1982 (vs), 1945 (vs)	2060 (s), 1975 (vs, br) ^a	5.96 (s)
23	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	2055 (s), 1985 (vs), 1955 (vs) 1940 (vs)	2050 (vs), 1965 (vs, br) ^a	5.98 (s)

a) in CDCl_3 b) in CH_2Cl_2 c) in CDCl_3 : 7.24 ppm LM=Lösungsmittel



M= Mo 22

M= W 23



M= Re 24

M= Mn 25

Während die Reaktionszeiten für die Synthese von $\text{Cp(CO)}_3\text{MOTf}$ (M= Mo 20, W 21) nur einige Stunden betragen, ist für die Bildung von 22 und 23 bereits ein Tag notwendig. Die Lage der Cp-Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 20 und 21 und von 22 und 23 ist beinahe gleich. Die CO-Absorptionsbanden liegen in 22 und 23 bei geringfügig tieferen Wellenzahlen (Tab. 14) als in 20 und 21, was den etwas schwächeren Elektronenzug des Tridekaflat-Liganden unterstreicht.

24 und 25 zeigen ein für Pentacarbonyle des Typs $(\text{CO})_5\text{MY}$ (Y= nicht kugelsymmetrischer Ligand) typisches IR-Spektrum im Carbonylbereich ⁹⁰⁾. Die Zuordnung der Banden erfolgte durch Vergleich mit den Carboxylaten $(\text{CO})_5\text{MOC(O)CF}_3$ (M= Mn, Re) ¹²³⁾.

IR-v(CO)-Frequenzen von 24 und 25 (in Nujol; in cm^{-1})

Nr.	Verbindung	A_1^2	B_1	E	A_1^1
<u>24</u>	$(\text{CO})_5\text{ReOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	2162 (w)	2100 (m)	2042 (vs)	2000 (vs) sh 1958
<u>25</u>	$(\text{CO})_5\text{MnOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	2160 (w)	2108 (m)	2060 (vs)	2032 (vs)

Ein IR-spektroskopischer Koordinationsbeweis, wie er für das OSO_2CF_3 -Anion beschrieben wurde, ist für $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-$ schwierig zu führen. Im IR-Spektrum von $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ befinden sich im Bereich zwischen 1278 cm^{-1} und 1145 cm^{-1} neben der antisymmetrischen SO-Schwingung zahlreiche CF-Schwingungen, so daß die SO-Bande nicht mit letzter Sicherheit festgelegt werden kann. Geht man, wie für das Triflat davon aus, daß durch Koordination die $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$ -Bande (E) aufgespalten wird, so sollte die höher liegende A'' -Bande durchaus sichtbar sein, während die zweite A'^1 -Bande, die erwartungsgemäß um 1200 cm^{-1} liegt, in den Bereich der CF-Schwingungen fällt und daher schwer identifizierbar ist. Hinzu kommt, daß durch die Vielzahl der Absorptionsbanden im Bereich zwischen 1200 und 1000 cm^{-1} in Nujol nur mäßig aufgelöste IR-Spektren zu erhalten sind.

Tabelle 16: $\text{IR-}\nu(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13})$ -Frequenzen der Tridekaflato-Komplexe 22 - 25

Nr.	Verbindung	A''		A'^1	A'^2
		Nuj.	LM	Nujol	Nuj.
<u>22</u>	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	1330	$1330^{\text{a})}$	(1200)?	1015
<u>23</u>	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	1330	$1330^{\text{b})}$	(1200)?	1010
<u>24</u>	$(\text{CO})_5\text{ReOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	1328	$1330^{\text{a})}$	(1200)?	1010
<u>25</u>	$(\text{CO})_5\text{MnOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	1328	--	1200	(1075)? 1022

a) in CH_2Cl_2 b) in CHCl_3

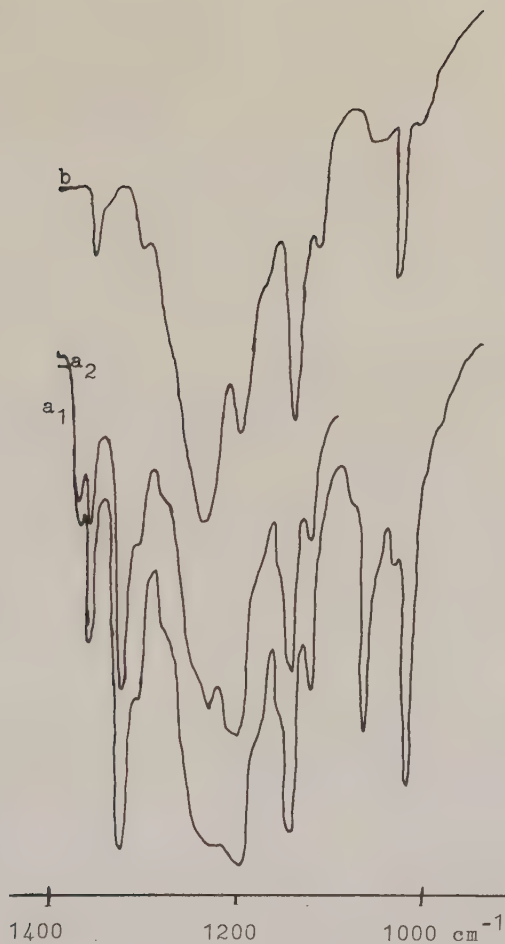


Abbildung 4:

IR-Spektrum von $(\text{CO})_5\text{MnOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 25

a_1) in Nujol a_2) verdünnt in Nujol

b) in KBr: Bildung von $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ und

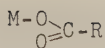
$\text{K}^+\text{O}_3\text{SC}_6\text{F}_{13}$

Tabelle 16 zeigt die versuchsweise Zuordnung der $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}^-$ -Absorptionen bei Koordination. Nachhaltige Unterstützung findet diese vor allem im Falle von $(\text{CO})_5\text{MnOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 25 und von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 22 durch die vollständige $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ - bzw. die teilweise $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoBr}$ -Bildung bei der Aufnahme eines KBr-Spektrums. Für 22 nimmt die Bande bei 1330 cm^{-1} erheblich ab, während eine breite Bande bei 1240 cm^{-1} herauswächst (freies $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-$). Die IR-Bande bei 1015 cm^{-1} verliert ebenfalls an Intensität. In 25 läßt die vollständige Bildung von $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ die Bande bei 1328 cm^{-1} total verschwinden. Die IR-Bande bei 1200 cm^{-1} (Überlagerung) wird schwächer, bei 1240 cm^{-1} erscheint eine neue breite Sulfonat-Bande. Die Absorptionen bei 1075 und 1022 verschwinden ebenfalls (Abbildung 4).

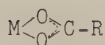
VI. Übergangsmetallkoordinierte perfluorierte Carboxylate

1. Einführung

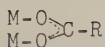
Die Stammverbindung der perfluorierten Carbonsäuren, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, findet als starke Säure breite Verwendung in der metallorganischen Chemie. Ihre Anionen können einzähnig (1) oder zweizähnig (2) an ein Metall koordinieren oder als Brückenliganden (3) fungieren; die wichtigsten Bindungsarten sind im folgenden veranschaulicht ¹²¹⁾:



(1)

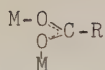


(2)



(3)

syn,syn



(3)

syn,anti



(3)

anti,anti

Häufig findet man auch das etwas komplexere hydrid-verbrückte Anion $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{H}^-$, dessen IR-spektroskopische Eigenschaften genau untersucht wurden ¹²²⁾.

Zur Unterscheidung zwischen ein- und zweizähniger Bindung kann die Differenz der antisymmetrischen und der symmetrischen CO_2 -Valenzschwingung herangezogen werden ¹²¹⁾. Ist diese größer als die Differenz in den ionischen Natrium- oder Kalium-Salzen liegt eine einzähnige Koordination vor, ist sie kleiner, so wirkt das Carboxylat als Chelat-Ligand oder verbrückend.

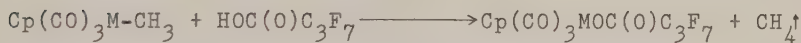
King und Kapoor erhielten über die Halogenidabstraktion mit $\text{R}_f\text{CO}_2^-\text{Ag}^+$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{n-C}_3\text{F}_7$) eine Vielzahl von Übergangsmetall-Komplexen mit koordiniertem Carboxylat ¹²³⁾. Die Protonierung von Übergangsmethylverbindungen des Typs $\text{L}_n\text{M-CH}_3$ ($\text{L}_n = \text{Cp, CO}$) stellt einen hervorragenden Syntheseweg für Metallcarboxylate dar. Dies wurde von Wilkinson et al ¹²⁴⁾ bereits 1962 beschrieben und von Watson und Bergman ¹²⁵⁾ zur Darstellung von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MOC}(\text{O})\text{CF}_3$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) herangezogen. Daß $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ auch eine Vielzahl anderer Metallalkylbindungen ¹²⁶⁾ zu spalten vermag, wurde von A. Wojcicki et al. ¹²⁷⁾

zu kinetischen Untersuchungen an $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-R}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$) genutzt, die interessante Einblicke in den Mechanismus dieser Umsetzungen gewähren: zunächst bildet sich ein 1:1-Addukt mit einer Wasserstoffbrücke $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{R})\text{Fe-H-OC}(\text{O})\text{CF}_3$ aus. Unter Mithilfe eines zweiten Moleküls $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ erfolgt die Protonierung des Metalls und $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{H}^-$ -Anionen-Bildung. Die reduktive Eliminierung von RH mit Koordination des Trifluoracetats und gleichzeitigem Freisetzen von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ schließt die Reaktion ab.

Von der Vielzahl der Komplexe mit koordiniertem CF_3CO_2^- ^{121,128)} seien hier nur einige Beispiele angeführt. Die Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CO})_5\text{MnOC}(\text{O})\text{CF}_3$ ¹²⁹⁾ zeigte, daß trotz einzähniger Koordination die beiden O-C-Abstände fast gleich sind (1.20 Å bzw. 1.26 Å). Vor kurzem wurde dies auch in $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)_2$ (1.23 Å) ¹³⁰⁾ festgestellt. In $\text{MoH}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{PMe}_3)_4$ liegt das Carboxylat ¹³¹⁾ als Chelat vor. Ein interessantes Addukt mit einem einzähnigen $-\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ -Liganden und gleichzeitiger Koordination eines Moleküls $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (über das freie Elektronenpaar der Keto-Gruppe) entsteht bei der Protonierung eines Molybdän-Carbin-Komplexes ¹³²⁾.

2. Umsetzungen von Methyl-Komplexen mit perfluorierter Buttersäure (Heptafluorbutansäure)

In Analogie zu den Reaktionen (9) bis (11) (Darstellung von Sulfonato-Komplexen) wurden einige Methylverbindungen bei RT mit der flüssigen Heptafluorbuttersäure, $C_3F_7CO_2H$, umgesetzt.



M= Mo 26

M= W 27



28

26 und 27 sind orangerot, die Rhenium-Verbindung 28 ist eine farblose, kristalline, leicht sublimierbare Substanz, die in guten Ausbeuten bereits von King und Kapoor über die "Silberhalogenidabstraktionsmethode" erhalten wurde. 26 ist zwar auch auf diese Weise darzustellen, jedoch sehr stark mit $Cp(CO)_3MoCl$ verunreinigt ¹²³).

Die charakteristischen $\nu(CO)$ -Absorptionen und 1H -NMR-Daten von 26, 27 und von 29, 30 und 32 (siehe S. 64 ff), sowie einiger Vergleichsverbindungen sind in Tabelle 20 enthalten. $\nu(CO)$ -Daten von 28 siehe Tabelle 18.

Tabelle 17: IR-Absorptionen $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ in 26 - 28 und in
einigen Vergleichsverbindungen (in cm^{-1})

Nr.	Verbindung	$\nu_{as}(\text{CO}_2)$ in Nujol	$\nu_{as}(\text{CO}_2)$ in CH_2Cl_2
	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{H}$	1770(vs)	1790(vs), 1770(s)
	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-\text{Na}^+$	1688(vs, br)	----
<u>26</u>	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoOC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$	1695(vs, br)	1700(vs), 1660(vs)
<u>27</u>	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WOC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$	1695(vs, br)	1705(vs), 1670(vs)
<u>28</u>	$(\text{CO})_5\text{ReOC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$	1690(br) mit sh 1670	1690(br)

Die antisymmetrische $\nu(\text{CO}_2)$ -Schwingung ist in 26 - 28 im Vergleich zur freien perfluorierten Buttersäure um 75 - 80 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen verschoben, verglichen mit der Lage im Natrium-Salz jedoch kaum verändert (Tab. 17). Der symmetrischen $\nu(\text{CO}_2)$ -Schwingung des Natrium-Salzes wird in Hinsicht auf die Lage der symmetrischen Carboxylat-Schwingung in $\text{CF}_3\text{CO}_2^-\text{K}^+$ ($\nu_s(\text{CO}_2) = 1437 \text{ cm}^{-1}$) die Absorptionsbande bei 1420 cm^{-1} zugeordnet. Eine genaue Analyse der IR-Banden dieses Salzes ist uns nicht bekannt.

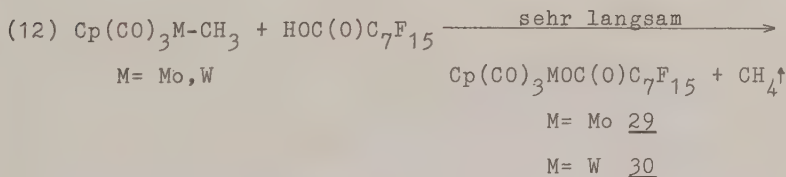
In $(\text{CO})_5\text{ReOC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$ 28 ist diese Absorption eindeutig nach 1390 cm^{-1} verschoben. Die Differenz $\Delta = \nu_{as}(\text{CO}_2) - \nu_s(\text{CO}_2)$ beträgt im Natrium-Salz 268 cm^{-1} , in der Rhenium-Verbindung 28 300 cm^{-1} . Dies bedeutet eine einzähnige Koordination des Carboxylats an das $(\text{CO})_5\text{Re}$ -Skelett, wenn man die Untersuchungen an Acetaten und Trifluoracetaten von Deacon und Phillips auf die Heptafluorbutyrate überträgt ¹²¹⁾. In 26 und 27

konnte die symmetrische CO_2 -Bande nicht identifiziert werden.

3. Umsetzungen mit perfluorierter Caprylsäure (Pentadecafluoroktansäure) bzw. ihrem Silbersalz

3.1. Umsetzungen von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M-CH}_3$ (M= Mo, W) mit $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$

Im Gegensatz zur Darstellung der Heptafluorbutyrate $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MOC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$ (M= Mo 26, M= W 27) verläuft die Bildung der perfluorierten Caprylate gemäß Reaktion (12) nicht quantitativ.



Auch nach viertägigem Rühren stöchiometrischer Mengen bei RT sind die Reaktionen nicht abgeschlossen. Nach Chromatographie (Kieselgel 60) erhält man 29 und 30 (IR-, $^1\text{H-NMR}$ -Daten in Tab. 20) in sehr kleinen Mengen als orangefarbene Pulver. 30 ist dennoch stark mit $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-CH}_3$ (unvollständige Trennung) verunreinigt. 29 neigt zur Bildung von Ölen, wahrscheinlich weil Spuren von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-CH}_3$ enthalten sind.

Der Versuch, 29 über eine Chloridabstraktion aus $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$ mit Silbersalz darzustellen, führte nicht zum Erfolg. 29 konnte weder im IR- noch im ^1H -NMR-Spektrum gefunden werden. Dies ist nicht weiter erstaunlich, da King et al ¹²³⁾ bereits auf eine unvollständige $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoOC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$ -Bildung mit analogen Edukten hinweisen.

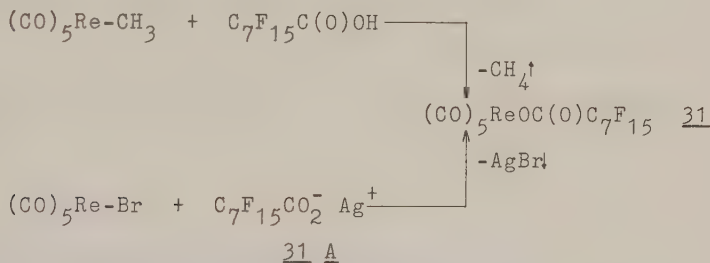
Obwohl die Methylabstraktion mit Säuren zur Darstellung von Triflaten, Tridekaflaten und perfluorierten Butyraten eine geeignete Methode ist, sind hier ihre Grenzen erreicht. Eine gewisse Aciditätsstärke der eingesetzten Säure ist Voraussetzung für die effektive Spaltung der Metallmethylbindung. Die Acetate $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MOC}(\text{O})\text{CH}_3$ können aufgrund der wesentlich geringeren Säurestärke der Essigsäure nicht über Methylabstraktion erhalten werden (eigene Versuche; Ref. 133).

Erneut anwendbar wird diese Methode unter Zusatz von $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$, wie es A.R.Cutler zur Synthese von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeOC}(\text{O})\text{H}$ bzw. $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeOC}(\text{O})\text{CH}_3$ zeigte ⁵⁸⁾.

Ein Vergleich der Lage der Cp-Signale im ^1H -NMR-Spektrum von analogen Sulfonato- (20, 22 und 21, 23) und Carboxylat-Komplexen (26, 29 und 27, 30) zeigt deutlich, daß die Carboxylatliganden im Gegensatz zu den Sulfonaten vom Metallzentrum nur wenig Elektronendichte abziehen können. In der Bindungsstärke sind sie eher den entsprechenden Übergangsmetallchloriden ähnlich (Tabelle 20).

3.2. Darstellung von $(\text{CO})_5\text{ReOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ 31

Die farblose, sublimierbare Rheniumverbindung 31 ist auf zwei Wegen darstellbar:



Die Absorptionen im Carbonylbereich sind für ein Pentacarbonyl charakteristisch (Tab. 18).

Tabelle 18: $\nu(\text{CO})$ -IR-Daten von Pentacarbonylrhenium-
carboxylaten (in cm^{-1})

Nr.	Verbindung	A_1^2	B_1	E	A_1^1
--	$(\text{CO})_5\text{ReOC}(\text{O})\text{CF}_3$	2150(w)	2084(w)	2040(vs)	1995(m) ^{a)c.}
--	$(\text{CO})_5\text{ReOC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$	2150(w)	2085(w)	2039(vs)	1995(m) ^{a)c.}
<u>28</u>	$(\text{CO})_5\text{ReOC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$	2160(m)	2095(sh)	2040(vs)	1990(vs) ^{b)}
<u>31</u>	$(\text{CO})_5\text{ReOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$	2160(m)	2095(s)	2040(vs)	1985(vs) ^{b)}

a) in Cyclohexan b) in Nujol

c) Ref. 123)

Die Lagen der antisymmetrischen CO_2 -Schwingung von 31 und einiger Vergleichsverbindungen sind in Tabelle 19 aufgeführt.

Der symmetrischen $\nu(\text{CO}_2)$ -Schwingung im Natriumsalz

$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2^-\text{Na}^+$ ordnen wir versuchsweise die Absorption bei 1240 cm^{-1} zu (siehe Zuordnung in $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-\text{Na}^+$, $\Delta = 275\text{ cm}^{-1}$).

Im Rheniumcarboxylat 31 liegt sie bei 1378 cm^{-1} (in Nujol).

Die Differenz $\Delta(\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)) = 325\text{ cm}^{-1}$ deutet auf eine einzähnige Koordination hin.

Tabelle 19: $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ -IR-Banden von $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ und einiger Salze

Nr.	Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ in Nujol	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ in CH_2Cl_2
	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$	-----	1795, 1780 (vs)
	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2^-\text{Na}^+$	1695 (vs, br)	-----
	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2^-\text{Ag}^+$	1690(vs), 1610(vs)	-----
<u>29</u>	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$	1660(vs, br)	1700, 1665
<u>30</u>	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$	-----	1710 (vs)
<u>31</u>	$(\text{CO})_5\text{ReOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$	1700(vs, br)	1690 mit sh 1670
<u>32</u>	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$	1700(vs, br)	1695 (vs, br)
<u>33</u>	$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$	1700 (vs)	1688 (vs, br)

3.3. Halogenidabstraktion mit Silbersalz zur Darstellung

von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ 32 und $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ 33



32 wird bei einer 1:1 Stöchiometrie nur unvollständig gebildet und muß von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}$ abgetrennt werden, wobei 32 als leuchtend orangefarbene Verbindung anfällt. Die IR- und ^1H -NMR-Daten von 32 und analoger Verbindungen sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Die Stammverbindungen von 33 $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuOC}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$) wurden 1969 auf einem ähnlichen Weg erhalten ¹³⁴). 33 unterscheidet sich von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuOC}(\text{O})\text{CF}_3$ kaum in der Lage der antisymmetrischen CO_2 -Frequenz (33 : 1700 cm^{-1} ; $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuOC}(\text{O})\text{CF}_3$: 1695 cm^{-1}) ¹³⁴). Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei 28.1 ppm (in CH_2Cl_2), das bei Zugabe von H_2O oder CH_3CN seine Lage nicht wesentlich ändert, aber schärfer wird.

Die intensiven Absorptionen bei 1350 cm^{-1} im IR-Spektrum von 32 ($\Delta = 350 \text{ cm}^{-1}$), sowie eine IR-Bande bei 1360 cm^{-1} von 33 ($\Delta = 340 \text{ cm}^{-1}$) ordnen wir versuchsweise den symmetrischen $\nu(\text{CO}_2)$ -Schwingungen der Carboxylatverbindungen zu.

Tabelle 20: IR- und ^1H -NMR-Daten einiger Carboxylat-Komplexe und Vergleichsverbindungen

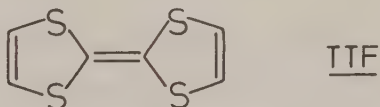
Nr.	Verbindung	$\nu(\text{CO})$ a-c)	^1H -NMR δ C_5H_5 d)
--	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$	2044, 1974, 1935 a) 2057, 1977 b)	5.62 (s)
--	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoOC}(\text{O})\text{CF}_3^{123)}$	2052, 1992, 1970 c)	5.88 (s) e)
<u>26</u>	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoOC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$	2060, 1985, 1955 a)	5.68 (s)
<u>29</u>	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$	2060, 1980 a) 2060, 1975 b)	5.68 (s)
--	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WCl}$	2038, 1961, 1915 a) 2049, 1959 b)	5.77 (s)
<u>27</u>	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WOC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$	2058, 1975, 1945	5.80 (s)
<u>30</u>	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$	2050, 1970 b)	5.82 (s)
--	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$	2058, 2010 b)	5.03 (s)
--	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeOC}(\text{O})\text{CF}_3^{123)}$	2059, 2019 c)	5.08 (s)
--	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeOC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7^{123)}$	2071, 2020 c)	5.02 (s)
<u>32</u>	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$	2060, 2000 a) 2020(sh)?, 1985? 1965(w)? a)	5.06 (s) 5.36 (s) e)

a) in Nujol b) in CH_2Cl_2 c) in Cyclohexan d) in CDCl_3 , falls keine anderen Angaben e) in d^6 -Aceton

VII. TTF, 1,4,5,8-Tetrathiafulvalen als Ligand

1. Einführung

1,4,5,8-Tetrathiafulvalen, im folgenden kurz TTF genannt, ist als Bestandteil eindimensionaler Supraleiter bekannt geworden.



TTF-Komplexe, die starke Metall-Schwefel-Bindungen besitzen, sind selten. TTF reagiert mit den meisten Metallsalzen zu teilweise oder total oxidierten TTF-Salzen. Der Grund ist wohl in der niedrigen Ionisierungsenergie des TTF's und auch in der Delokalisierung der Elektronendichte zu suchen: die freien Elektronenpaare des Schwefels sind sowohl im C_3S_2 -Ring, wie auch in der zentralen Doppelbindung delokalisiert ^{135 a)}. In den meisten Fällen trägt TTF eine Ladung zwischen 0.65 und 1 bzw. 2 positiven Ladungseinheiten. Der Oxidationszustand läßt sich ramanspektroskopisch feststellen (Lage der ν_3 -Schwingung, die auf der Streckung der zentralen C=C-Bindung beruht).

Trotzdem verhält sich TTF nicht wie ein elektronenreiches Olefin, wie z.B. $(R_2N)_2C=C(NR_2)_2$, die Metallcarbene bilden ¹³⁵⁾.

Aufgrund der Delokalisierung ist natürlich die Nucleophilie des Schwefels gering, was sich folgendermaßen auswirkt:

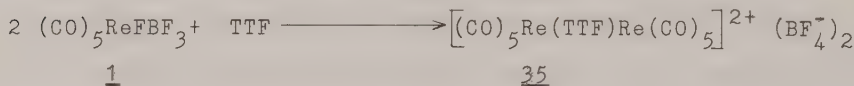
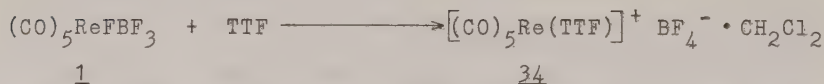
- Im Komplex $(\text{TTF})_{0.61}\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ wechseln parallele Stapel von $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2^-$ und TTF-Einheiten ohne starke Ir-S-Bindungen ab ¹³⁶).

- Es gelang nicht Koordinationskomplexe mit $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{THF}$ herzustellen ^{137,138}).

- In $(\text{TTF})\text{Pd}(\text{acac})_2$, in dem ebenfalls eindeutig neutrales TTF enthalten ist, findet man zwischen den Molekülen nur eine Wechselwirkung mit van der Waals-Charakter ¹³⁹).

TTF-Komplexe, in denen tatsächlich Metall-Schwefel-Bindungen enthalten sind, sind $(\text{TTF})_2\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$), für die oktaedrische Struktur mit TTF als Chelat-Liganden vorgeschlagen wurde.

2. Umsetzungen von TTF mit $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ ¹



Setzt man orangefarbenes TTF (es gibt auch eine gelbe Form, die sich nur in der Kristallstruktur unterscheidet ¹⁴⁰) mit

stöchiometrischen bzw. zweifachen Mengen Kation um, so erhält man schwerlösliche Verbindungen, deren C,H,S-Analysen auf ein 1:1- bzw. 1:2-Addukt hinweisen.

34, das zudem CH_2Cl_2 enthält, ist ockerfarben, 35 gelb-orange.

Die Metallcarbonylbanden beider Verbindungen in Nujol unterscheiden sich in Lage, Intensität und Anzahl kaum. Sie sind typisch für kationische Pentacarbonyle. Eine Chelatringbildung, wie sie in $(\text{TTF})_2\text{MCl}_2$ (M= Pd, Pt) beschrieben wurde, kann ausgeschlossen werden, da dies nur unter CO-Abgabe (18-Elektronen-Regel !) in einem Tetracarbonyl möglich wäre.

Da die Carbonylbanden in 34 und 35 etwas tiefer liegen als in $[(\text{CO})_5\text{Re}(\text{SH}_2)]^+ \text{BF}_4^-$ ⁵⁴⁾, ist TTF der etwas schwächere Donor (Tabelle 21a).

Eine KBr-Verreibung führt zur Zersetzung und Bildung von $(\text{CO})_5\text{ReBr}$. Dies kann als Hinweis für die Schwäche der Bindung (auch Olefinkomplexe des $(\text{CO})_5\text{Re}$ -Kations zeigen dieses Verhalten ⁸⁸⁾) gelten.

Alle weiteren Absorptionen von 34 und 35 stimmen weitgehend überein, ausgenommen im Bereich zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} (CC-Streckschwingungen). 35 zeigt in diesem Bereich nur eine scharfe Absorption, was auf eine höhere Symmetrie hinweist. Die Bande bei 740 cm^{-1} in 34 ist CH_2Cl_2 zuzuschreiben (siehe Tabelle 21b).

Tabelle 21a: IR- $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen von 34, 35 und von

$[(\text{CO})_5\text{Re}(\text{SH}_2)]^+ \text{BF}_4^-$ (in cm^{-1} ; in Nujol)

Nr.	Verbindung	$\nu(\text{CO})$
<u>34</u>	$[(\text{CO})_5\text{Re}(\text{TTF})]^+ \text{BF}_4^- \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	2160(vs), 2095(vs), 2065(vs, sh) 2040(vs, br), 2000(m)
--	$[(\text{CO})_5\text{Re}(\text{SH}_2)]^+ \text{BF}_4^-$ ⁵⁴⁾	2172(w), 2100(sh), 2035(s, br)
<u>35</u>	$[(\text{CO})_5\text{Re}(\text{TTF})\text{Re}(\text{CO})_5]^{2+}$ $(\text{BF}_4^-)_2$	2163(vs), 2095(vs), 2070(vs, sh) 2045(vs, br)

Tabelle 21b: IR-Spektroskopische Daten von TTF,

34 und 35 (in cm^{-1} , bis 575 cm^{-1})

TTF (in KBr): 3065(m)

1595(vw), 1528(m)

1255(vs), 1175(w), 865(w), 795(vs), 780(vs),

652(vs), 648(vs), 632(vs)

$[(\text{CO})_5\text{Re}(\text{TTF})]^+ \text{BF}_4^- \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 34 (in Nujol)

3140(sh), 3120(sh), 3100(vs), 3090(vs)

1595(vw), 1560(vw), 1550(w), 1520(m), 1350(m)

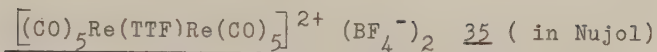
1292(w), 1252(w), 1120(s), 1100(s), 1070(vs, br)

1040(m), 1030(vs), 990(m), 970(m), 930(w),

860(m), 800(vs), 780(w), 740(w), 720(m),

700(vs), 650(vs), 600(vs), 578(vs)

Fortsetzung Tabelle 21b:



3160(s), 3110(s), 3100(sh), 3085(vs),
3060(vs), 1600(w), 1540(vs), 1505(w)
1350(m), 1288(m), 1120(vs) mit sh 1130,
1080(vs,br), 1050(vs), 1030(vs), sh 990,
sh 970, 930(w), 900(w), 855(m), 805(vs),
768(w), 720(sh), 710(vs), 610(m),
595(vs), 575(vs)

3. Weitere Umsetzungen

Wie bereits erwähnt, ist die Nucleophilie des Schwefels in TTF gering. Selbst Kochen stöchiometrischer Mengen von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WH}$ oder $\text{W}(\text{CO})_6$ mit TTF führt nicht zur Komplexbildung. Auch im Vergleich zu CO wesentlich schwächer gebundene Liganden werden nicht verdrängt. TTF kann weder Norbornadien in $\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)(\text{CO})_4$ substituieren, noch $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-$ aus $(\text{CO})_5\text{ReOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ freisetzen.

VII. Umsetzungen von $(\text{CO})_5\text{MFBF}_3$ (M= Re 1, M= Mn 2)

mit Alkinen

Die metallorganischen Lewis-Säuren $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}]^+$ 141)

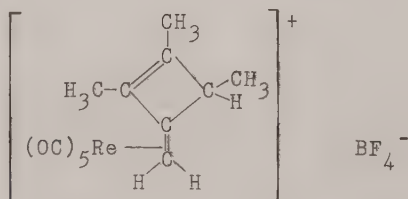
und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L})]^+$ ($\text{L}=\text{CO}, \text{PR}_3$) ^{16,142} reagieren mit Alkinen zu kationischen π -Alkinkomplexen. Man findet neben π -Komplexen auch die Bildung von Alkinbrücken, sowie Cyclooligo-
 sierungsreaktionen (z.B. zu Cyclobutadien- ¹⁴³), Metalla-
 cyclopentadien-, Cyclobutencarben- ¹⁴⁴), Cyclopentadienon-
 und Duroquinon-Komplexen (CO-Einschiebung)), Cyclooligo-
 merisierungen (z.B. zu Benzolderivaten, Metallacyclohepta-
 trienen und höheren homologen Ringsystemen), sowie Oligo-
 und Polymerisierungen ¹⁴⁵).

1. Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{MFBF}_3$ (M= Re 1, M= Mn 2) mit

2-Alkinen

1.1. Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ 1 mit 2-Alkinen

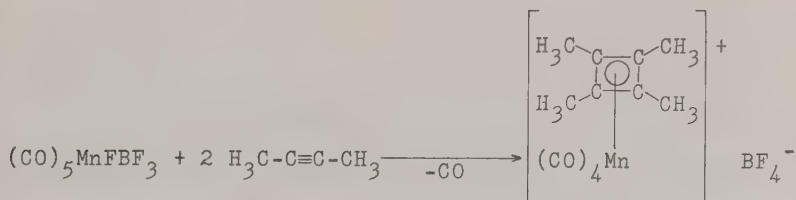
Bei der Reaktion des "Rhenium-Kations" 1 mit 2-Butin und
 2-Pentin entstehen Komplexe mit einem koordinierten Methylen-
 cyclobuten ¹⁴⁶)



Die Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ mit 1-Phenyl-1-propin liefert, je nach Aufarbeitung, Öle oder gelbe Pulver. Die vorliegenden Daten lassen jedoch keine Rückschlüsse zu, ob ein analoger Ring wie in A entstanden ist, ein Cyclobutadiensystem (am Platin bekannt ¹⁴⁷) oder eine π -Koordination des Acetylens vorliegt, ev. neben Trimerisierungsprodukten ¹⁴⁷. Auffallend ist im ^1H -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett bei 2.87 ppm (in d^6 -Aceton) bzw. bei 2.78 ppm (in CD_2Cl_2), das nicht freiem Phenylpropin zugeordnet werden kann ($\text{Ph-C}\equiv\text{C-CH}_3$: 2.09 ppm (s) (in CD_2Cl_2); 2.00 ppm (s) (in d^6 -Aceton)).

1.2. Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{MnFBF}_3$ 2 mit 2-Alkinen

Bei den Umsetzungen von 2-Pentin, 2-Hexin, 1-Phenyl-1-propin und Tolan mit $(\text{CO})_5\text{MnFBF}_3$ erhält man durchwegs rote Reaktionslösungen, deren $\nu(\text{CO})$ -Daten auf die Bildung CO-ärmerer Mangankomplexe hinweisen. Die Reaktion von $(\text{CO})_5\text{MnFBF}_3$ mit 2-Butin liefert einen kationischen Tetramethylcyclobutadienkomplex:



Das zu 36 isoelektronische, edelgaskonfigurierte $[(CO)_2(NO)Mn(C_4Ph_4)]^+$ ist als erster Cyclobutadien-Komplex eines Metalls der VII. Nebengruppe bekannt ¹⁴⁸). Auch die zu 36 analogen Verbindungen $(CO)_4M(C_4R_4)$ ($M = Cr, Mo, W$) wurden beschrieben ^{145b}).

Die Zusammensetzung von 36 wird durch das Massenspektrum (Felddesorptionstechnik) bestätigt; es zeigt als intensivstes Signal das Kation von 36 ($m/z = 275$).

Erwartungsgemäß findet man im 1H -NMR-Spektrum von 36 nur ein Singulett für die Methyl-Protonen bei 2.17 ppm (in CD_2Cl_2). Das Signal bei 9.59 ppm im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum läßt sich den Methylprotonen, das schwächere Signal bei 103.14 ppm den Cyclobutadien-C-Atomen zuordnen (langsamere Relaxation).

Die IR-Daten für das C_4Me_4 -Gerüst von 36 stimmen mit denen anderer Tetramethylcyclobutadien-Komplexe weitgehend überein ^{149,150}). In Lösung werden für 36 drei $\nu(CO)$ -Banden beobachtet; die kurzwellige Absorption tritt nur sehr schwach auf. Für 36 erwartet man bei C_{4v} -Symmetrie zwei IR-aktive $\nu(CO)$ -Schwingungen ($A_1 + E$). Aus dem Intensitätsverhältnis der CO-Banden ^{151,75a}) ergibt sich ein C-Mn-C-Winkel von 75° . Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den röntgenographisch bestimmten C-M-C-Winkeln von 74° bis 77° in den vergleichbaren Verbindungen $CpM(CO)_4$ ($M = V, Nb$) ¹⁵²).

IR- und NMR-Daten von 36: siehe Tabelle 22 und 23.

An dieser Stelle möchte ich Herrn K. Raab danken, der wesentlich an der Aufklärung dieser Reaktion beteiligt war.

Tabelle 22: IR-Spektroskopische Daten von 36

$\nu(\text{CO})^{\text{a)}}$	2103(m), 2023(s)
$\nu(\text{CO})^{\text{b)}}$	2107(w), 2099(m), 2035(s);
	$I_{\text{as}}/I_{\text{s}} = 2.98$
$\nu(\text{CH})^{\text{c)}}$	2985(w), 2965(w)
$\nu(\text{BF}_4^-)^{\text{a)}}$	1050(vs)
$\delta(\text{CH}_3)^{\text{c)}}$	1462(s), 1371 (m)
$\nu(\text{C}=\text{C})^{\text{c)}}$	1535(m)
weitere Banden ^{c)}	1395(w,sh), 1382(w), 1088(s), 1080 (sh), 1028(s)
	a) in Nujol b) in CH_2Cl_2 c) in Hostaflon

Tabelle 23: NMR-Spektroskopische Daten von 36 und
einiger Vergleichsverbindungen

Verbindung	^1H -NMR	$\delta^{13}\text{C}$ aus $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR
$[(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{C}_4\text{Me}_4)]^+ \text{BF}_4^-$	2.17(s) ^{a)}	9.59(s), 103.14(s)
$\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{C}_4\text{Me}_4)^{150)}$	1.53(s)	10.17(s), 116.08(s)
$[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{C}_4\text{Me}_4)]^+ \text{BF}_4^-^{153)}$	2.04(s)	8.2(s), 84.1(s)
$[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{C}_4\text{Me}_4)]^+ \text{PF}_6^-^{154)}$	2.04(s)	-----
$(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_4\text{Me}_4)^{155)}$	1.68(s)	-----

a) in CD_2Cl_2

2. Reaktionen von $(CO)_5MFBF_3$ (M= Re 1, M= Mn 2) mit

Phenylacetylen

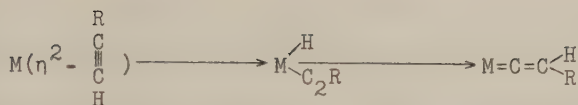
2.1. Literaturübersicht

Die Chemie terminaler Alkine wie des Phenylacetylen gegenüber metallorganischen Systemen ist einerseits durch ihre $C\equiv C$ -Dreifachbindung (2/4-Elektronen-Donor), andererseits aber auch durch die Acidität der CH-Bindung geprägt, die durch eine Koordination noch erhöht wird ¹⁵⁶). In der Literatur findet man wenig eindeutig definierte η^2 -Phenylacetylen-Komplexe, was als Hinweis für ihre Instabilität und Reaktivität gelten darf.

Neutrale Ir- und Rh-Komplexe wurden von H. Werner ¹⁵⁷), kationische Mo-Komplexe von J.A. Connor ¹⁵⁸) und von K.H. Sünkel ¹⁴²) beschrieben; $(CO)_5W(Ph-C\equiv C-H)$ ¹⁵⁹), ein positiv geladener Osmium-Komplex ¹⁶¹) und $Cp(CO)_2Mn(Ph-C\equiv C-H)$ ¹⁶⁰) sind bekannt.

Bei den Reaktionen von Übergangsmetallhalogeniden mit Ag^+X^- ($X^- = BF_4^-, PF_6^-$) und Phenylacetylen wurden σ -Phenylacetyliden isoliert ¹⁶²⁻¹⁶⁵).

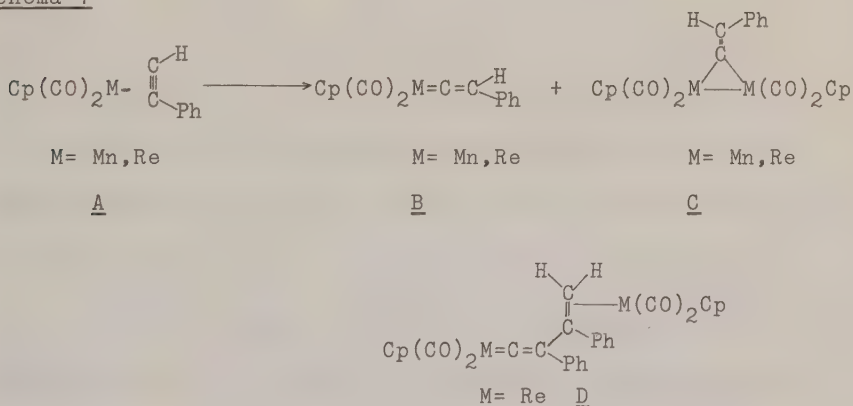
Häufig isomerisieren η^2 -1-Alkin-Komplexe zu Vinyliden-Verbindungen ^{166,167}). Vor kurzem wurde von H. Werner et al bewiesen, daß diese über eine oxidative Addition des η^2 -koordinierten Alkins an das Metall entstehen ^{168a}):



Nach theoretischen Berechnungen von R. Hoffmann ist ein 1,2-H-Shift jedoch energetisch günstiger als eine oxidative Additionsreaktion 168b).

Eine russische Arbeitsgruppe untersuchte die Reaktionen von ungesättigtem $Cp(CO)_2M(THF)$ ($M = Mn, Re$) mit Phenylacetylen. Sie konnten zeigen, daß die instabilen η^2 -Komplexe A zu den Vinyliden-Komplexen B, C und D isomerisieren 160,169).

Schema 1



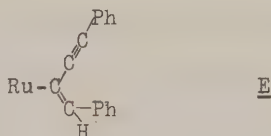
Daß koordinierte Phenylvinylidene mit überschüssigem 1-Alkin zu weiteren Produkten abreagieren können, ist nicht neu.

Davison und Solar ¹⁷⁰⁾ erhielten bei der Reaktion von $[Cp(CO)_2Fe(THF)]^+ BF_4^-$ mit $Ph-C \equiv C-H$ keinen Monoalkinkomplex, sondern ein 1,3-Dimetall-substituiertes Cyclobutenium-Ion. Im Falle der Substitution von CO gegen PPh_3 konnte die

Vinyliden-Zwischenstufe auch gefaßt werden 170).

Rosenblum und Mitarbeiter isolierten bei der Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{iso-butyl})] + \text{BF}_4^-$ mit Phenylacetylen keinen Komplex, sondern lediglich Phenylnaphtalin in geringen Ausbeuten 171).

Bei der Reaktion von $\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ oder $\text{Ru}(\text{H})(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ mit Phenylacetylen wurde eine Dimerisierung zum 1,4-Diphenyl-1-en-3-yn-2-yl-Liganden E beobachtet 172).



Der entsprechende Osmium-Komplex katalysiert die Oligomerisation von Phenylacetylen zu amorphen, hellbraunen Kohlenwasserstoffen mit Molmassen zwischen 800 - 1200 u.

Übergangsmetalle, gewöhnlich mit Lewis-aciden Co-Katalysatoren, sind effektive Systeme für die Oligo-, Cyclooligo- und Polymerisation von Phenylacetylen. Der photochemisch dargestellte $(\text{CO})_5\text{W}(\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$ -Komplex erzeugt in guten Ausbeuten rotes Polyphenylacetylen 159). V.G.Kumar et al zeigen die Bildung von Oligomeren des Typs $\left(\overset{\text{PhH}}{\text{C}}=\text{C}-\text{H} \right)_{2-6}$ mit Titanoxid-Katalysatoren 173). Polymere bis zu einer Molmasse von 12000 u bilden sich mit Arylmolybdäntricarbonylen 174).

Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die Trimerisierungsreaktionen des Phenylacetylen. Mit $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ bildet sich ein Gemisch aus 1,3,5- und 1,2,4-Triphenylbenzol, neben einem linearen Oligomeren 175). Ebenso liefern ver-

schiedene Nickel-Katalysatoren Tri- und Oligomere in wechselnder Zusammensetzung ¹⁷⁶⁾. Ein spezifischer und sehr wirksamer Katalysator für die Synthese von 1,2,4-Triphenylbenzol ist wasserfreies CoCl_2 mit feingepulvertem Mangan in CH_3CN ¹⁷⁷⁾.

Zuletzt seien hier noch die Metallazyklen erwähnt, die sich bei der Reaktion von Phenylacetylen mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ oder Cp_2ZrCl_2 neben verschiedenen organischen Produkten (auch Polyphenylacetylen) bilden ¹⁷⁸⁾.

Für die Oligomerisation terminaler Alkine mit Übergangsmetallen werden unterschiedliche Mechanismen diskutiert:

1. Da 1-Alkine oxidative Additionsreaktionen mit ungesättigten Metallzentren eingehen (siehe vorne) und so Metallacetylidhydride bilden, war die Insertion weiterer Acetylene in die Metallacetylid-Bindung lange Zeit der einzig plausible Mechanismus für die lineare Polymerisation ¹⁷⁹⁾.

2. Wie eingangs beschrieben, entstehen sehr häufig Vinylidene, die den Aufbau komplexerer Strukturen einleiten können. So schlägt G.L.Geoffroy für die lineare Polymerisation von Phenylacetylen und Acetylen mit $\text{W}(\text{CO})_6$ als einleitenden Schritt eine Isomerisierung des η^2 -Alkins zu einem Vinyliden vor ¹⁵⁹⁾.

3. Beide Mechanismen werden für die Bildung des vorher besprochenen Dimerisierungsproduktes E verantwortlich gemacht ¹⁷²⁾.

4. V.G.Kumar hingegen geht davon aus, daß ein an ein Metallhydrid η^2 -koordiniertes Phenylacetylen zunächst Anlaß zur Bildung eines metallasubstituierten Olefins gibt, von dem

aus dann ein Kettenwachstum oder aber eine Zyklisierung stattfindet ¹⁷³⁾.

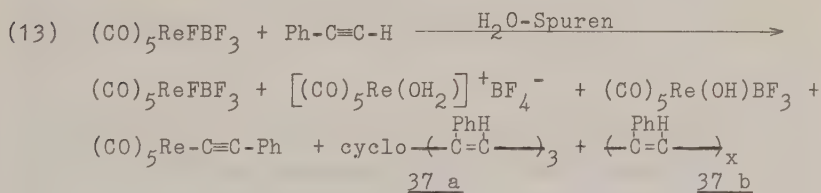
2.2. Umsetzungen von $(\text{CO})_5\text{MFBF}_3$ (M= Re 1, M= Mn 2) mit

Phenylacetylen

Versetzt man Suspensionen von $(\text{CO})_5\text{MFBF}_3$ in CH_2Cl_2 mit überschüssigem, flüssigem Phenylacetylen, so stellt man schon nach kurzzeitigem Rühren eine Schwarzfärbung der Lösung fest. Nach zwei bzw. drei Tagen zeigt eine Abtrennung des Niederschlags von der Lösung, daß dieser erstaunlicher Weise aus nicht umgesetzten $(\text{CO})_5\text{MFBF}_3$, etwas Aquakomplex und im Falle des Rheniums aus $(\text{CO})_5\text{Re}(\text{OH})\text{BF}_3$ besteht. In der schwarzen Lösung ist die für Phenylacetylen charakteristische IR-Bande ($\nu(\text{CH})$: 3280 cm^{-1}) trotz hohem Überschuß total verschwunden, was bereits auf eine Polymerisation des Phenylacetylens hinweist.

Bei der Umsetzung mit $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ scheint in dieser schwarzen Lösung neben organischen Produkten auch $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ ($\nu(\text{CO})$: 2138 (vw), 2040 (w), 2002 (vs), 1980 (s); $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2120 (w) in CD_2Cl_2) enthalten zu sein, das allerdings nicht isoliert wurde. Die in der Literatur bekannten Daten ¹⁸⁰⁾ für $(\text{CO})_5\text{ReC}_2\text{Ph}$ sind den beobachteten sehr ähnlich. IR-spektroskopische Hinweise auf ein Vorhandensein eines Komplexes wie $[(\text{CO})_5\text{Re}(\eta^2-\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})]^+$ oder eines kationischen Vinyliden-Komplexes wurden nicht gefunden. Vorsichtige Hexan-Extraktion der eingeeengten Lösung liefert ein gelbes Pulver,

das zunächst noch etwas metallcarbonylhaltig ist. Nach längerem Trocknen im Hochvakuum bei etwas erhöhter Temperatur erhält man ein carbonylfreies Addukt (ein Papierchromatogramm zeigt nur einen Peak), dessen C,H-Analyse auf ein oligomeres $\left(\overset{\text{PhH}}{\text{C}=\text{C}-\text{H}} \right)_x$ hinweist. Ein Vergleich mit bekannten IR- (175) und MS-Daten (181) legt nahe, daß es sich um ein Gemisch von 1,3,5- und 1,2,4-Triphenylbenzol handelt, das nur sehr geringe Mengen eines linearen Oligomeren enthält (in Spuren erkennbar an einem Massenpeak bei $m/z = 408$, einer IR-Absorption bei 2960 cm^{-1} ($\nu(\text{CH})$, in CCl_4) und an der gelben Farbe des Produkts).



Die entsprechende Reaktion mit $(\text{CO})_5\text{MnFBF}_3$ verläuft noch unübersichtlicher als (13). Die schwarze Reaktionslösung zeigt zusätzlich die Bildung CO-ärmerer Produkte. Ein Hexanextrakt ist carbonylhaltig ($\nu(\text{CO})$: 2062 (vw), 1990 (br,m), 1935 (br, m), in Nujol), hat aber sonst ein identisches IR-Spektrum wie 37 a aus Reaktion (13). Das Massenspektrum zeigt jedoch deutliche Unterschiede. Man findet zwar bei $m/z = 306$ (100%) den Massenpeak, daneben aber auch Signale bei $m/z = 408$ (Tetrameres) und 510 (Pentameres), sowie eine Reihe anderer Peaks bei kleineren Massenzahlen. Vermutlich finden Zer-

setzungsreaktionen statt, da sehr drastische Bedingungen notwendig waren (EI, 70 eV, 185 °C). Aufgrund der gleichen IR-Daten handelt es sich bei der gelben Substanz vermutlich ebenfalls um Triphenylbenzol, das stärker mit linearen Oligomeren verunreinigt ist.

Kumar et al ¹⁷³⁾, die mit gaschromatographischen Methoden ein Oligomerengemisch (x= 2-6) des Phenylacetylen untersuchten, publizierten sowohl das IR-, wie das MS-Spektrum. Zwar zeigt das von uns erhaltene Massenspektrum große Ähnlichkeiten mit dem publizierten, jedoch sind die IR-Spektren verschieden. Die von Geoffroy ¹⁵⁹⁾ veröffentlichten IR-Daten für rotes Polyphenylacetylen passen ebenfalls nicht vollständig auf die von uns isolierte Substanz.

Tabelle 24a : IR-Daten von Cyclo $\left(\overset{\text{PhH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}=\text{C}}} \right)_3$ 37 a

$\nu(\text{CH})$	3065 (s), 3040 (s), 3019 (m)
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1590 (vs), 1570 (w)
weitere Banden	1485 (s), 1150 (w), 1070 (m), 1042 (m) 900 (w), 872 (w), 840 (w), 752 (vs,br), 698 (vs)
	in Nujol, in cm^{-1}

Tabelle 24b : Massenspektroskopische Daten von

Cyclo-($\text{C}=\text{C}$)- PhH)- C_3 37 a (EI, 95°C, 0.01 V)

	Summenformel	m/z	Int.
$\text{Ph}_3\text{H}_3\text{C}_6^+$	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}^+$	306	100
$\text{Ph}_3\text{H}_4\text{C}_6^+$	$\text{C}_{24}\text{H}_{19}^+$	307	32
$\text{Ph}_2\text{H}_2\text{C}_4^+$	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}^+$	204	24
	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}^+$	203	20
	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}^+$	202	20

alle weiteren Massenpeaks unter 10%

2.3. Zusammenfassung

Bei den Reaktionen von Phenylacetylen mit $(\text{CO})_5\text{MFBF}_3$ (M= Re, Mn) finden Polymerisationsreaktionen des Phenylacetylens statt. Metallorganische Komplexe konnten nicht gefaßt werden . Eine vollständige Identifizierung der Polymerisate ist nur mit sehr effektiven Trennmethoden z.B. Gaschromatographie möglich.

3. Reaktion von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ 1 mit $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$

3.1. Einführung

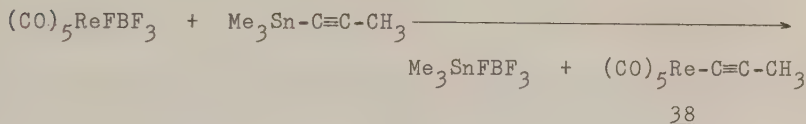
Von Übergangsmetallen sind zahlreiche Verbindungen mit σ -gebundenen Alkinen bekannt ¹⁸²⁾, die vor allem nach folgenden

Methoden gezielt synthetisiert wurden:

1. Reaktionen von Übergangsmetallhalogeniden mit Lithium- und Magnesium-Acetyliden 180)
2. Reaktionen von Übergangsmetallhalogeniden mit 1-Alkinen in NH_3 - oder Amin-Lösungen, auch mit CuJ als Katalysator 183-185)
3. Reaktionen von Carbonylmetallaten mit 1-Halogen-Alkinen oder Ethynylphosphoniumsalzen 186)
4. Oxidative Additionen von 1-Alkinen oder 1-Halogen-Alkinen an geeignete Metallsubstrate 187)
5. Deprotonierung von Vinyliden-Metallkomplexen 166,188)
6. Ligandenaustausch-Reaktionen zwischen Übergangsmetall- oder salzartigen Acetyliden 189)
7. Halogenidabstraktion aus Übergangsmetall-Komplexen mit $\text{Ag-C}\equiv\text{C-R}$ bzw. $\text{Cu-C}\equiv\text{C-R}$, wobei jedoch Acetylid-Komplexe entstehen, in denen die Ib-Metalle an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung π -koordiniert sind (siehe S.88)
8. Halogenidabstraktion mit zinnorganischen Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{Sn-C}\equiv\text{C-R}'$. Stannyle wurden bisher seltener zur Acetylid-Synthese herangezogen, obwohl sie sehr geeignete Reagenzien sind 190). Man kann in Abwesenheit von starken Säuren, Wasser, Alkoholen oder Aminen arbeiten, die bei den Methoden 1-7 häufig zur Zersetzung der Acetylid-Komplexe führen. Ferner erlaubt diese Methode eine breite Variation der Reste R' . Mit den erstgenannten Verfahren erhält man vor allem Acetylide mit $\text{R}' = \text{Ph}, \text{Pr}, \text{t-Bu}, \text{C}_6\text{F}_5, \text{CF}_3$.

3.2. Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ 1 mit $\text{Me}_3\text{Sn-C}\equiv\text{C-CH}_3$

Das "Kation" 1 reagiert mit dem Stannylalkin schlagartig unter Bildung des σ -Propinids 38



Ob in dieser Reaktion tatsächlich $\text{Me}_3\text{SnFBF}_3$ ^{191a)} gebildet wird, ist etwas unsicher. Zwar findet man im ¹H-NMR-Spektrum der ungereinigten Rohsubstanz ein Singulett bei 0.05 ppm, im IR-Spektrum aber freies BF_4^- (1070 (vs,br)). H.C.Clark und R.J.O'Brien beschreiben für $\text{Me}_3\text{SnFBF}_3$ eine Aufspaltung der breiten BF_4^- -Absorptionsbande (930, 1070, 1170 cm^{-1}), wie es von unseren metallorganischen Lewis-Säuren bekannt ist ^{191b)}.

Die ersten Pentacarbonylrhenium-Acetylide, $(\text{CO})_5\text{Re-C}\equiv\text{C-Ph}$ und $(\text{CO})_5\text{Re-C}\equiv\text{C-C}_6\text{F}_5$, wurden von Stone et al 1968 in niedrigen Ausbeuten nach Methode 1 (S. 82) erhalten ^{180a)}.

$(\text{CO})_5\text{Re-C}\equiv\text{C-Ph}$, sowie die analoge Mangan-Verbindung wurden auch von einer russischen Arbeitsgruppe dargestellt ^{180b)}.

Daneben sind uns nur noch die folgenden neutralen σ -Acetylide des Rheniums bekannt: trans- $(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Re-C}\equiv\text{C-C}_6\text{F}_5$ ¹⁹²⁾ und $\text{Cp}(\text{NO})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Re-C}\equiv\text{C-R}$ (R= H, CH_3 , Ph) ¹⁹³⁾.

Tabelle 25: IR-Daten von $(\text{CO})_5\text{Re}-\sigma\text{-Acetylid}$ (in cm^{-1})

$(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ^{a)}	$\nu(\text{CO})$	2140(m), 2060(sh), 2022(vs),
	$\nu(\text{CO})$	1988(vs)
	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2110(s)
$(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ ^{b)c)}	$\nu(\text{CO})$	2142(m), 2028(vs), 1988(s)
	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2112(m)
$(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{F}_5$ ^{b)d)}	$\nu(\text{CO})$	2121(w), 2035(vs), 1999(s)
	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	vermutlich mit A^1 -Bande des Carbonyls zusammenfallend
a) in CH_2Cl_2 b) Ref. 180a)		
c) in Cyclohexan d) in CCl_4		

Die IR-Bande bei 2120 cm^{-1} ordnen wir der $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Valenzschwingung zu, die bei allen unsymmetrischen Alkinen IR-aktiv ist. Die restlichen Absorptionen um 2000 cm^{-1} sind ausnahmslos Carbonyl-Schwingungen, wie man sie für ein Carbonyl mit C_{4v} -Symmetrie erwartet (2 A_1 , E, ev. B_1).

Im ^1H -NMR-Spektrum (in CD_2Cl_2) findet man nur ein Singulett bei 1.87 ppm, in einem für Methyl-substituierte Acetylene typischen Bereich (z.B. $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$: 2.09 ppm (s)), sowie ein Signal für ein nicht identifiziertes Zersetzungsprodukt bei 1.56 ppm.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Tabelle 26) zeigt die quartären C-Atome des Acetylids bei 106.7 ppm und 63.0 ppm. Das schwächste Signal bei 63 ppm (langsamere Relaxation) wird dem an das Rhenium-Atom gebundenen C-Atom zugeordnet, wie Ver-

gleiche mit anderen Propiniden bestätigen (Tabelle 26). Für die Carbonyl-C-Atome erhält man einen intensiven Peak bei 179.56 ppm (s). Man erwartet ein Singulett für die vier äquatorialen CO-Gruppen und ein Singulett für das trans-ständige axiale CO, die in unserem Spektrum aufgrund schlechter Auflösung zu einem Signal mit einer Schulter zusammenfallen. Für $(\text{CO})_5\text{Re-CH}_3$ ¹⁹⁴⁾ sind die ^{13}C -Signale auch nur 4 ppm weit voneinander getrennt (185.2 ppm (cis-ständige CO-Gruppen); 181.3 ppm (trans-ständiges CO)).

$\text{Me}_3\text{Sn-C}\equiv\text{C-CH}_3$ eignet sich auch zur Darstellung von $(\text{CO})_5\text{Mn-C}\equiv\text{C-CH}_3$ aus $(\text{CO})_5\text{MnFBF}_3$. Das Mangan-Acetylid konnte wegen seiner leichten Flüchtigkeit nicht gefaßt werden ($\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2120(w), 2100(w), 2042(w), 2000 (vs), 1985(s), in CH_2Cl_2). Bisher wurden nur $(\text{CO})_5\text{Mn-C}\equiv\text{C-Ph}$ ^{180b)}, sowie vor kurzem eine Reihe Phosphan-substituierter Mangan-Acetylide $\text{Mn}(\text{CO})_{5-n}(\text{L})_n(\text{C}\equiv\text{C-R})$ ($n= 1-3$; $\text{L} = \text{PR}_3'$; $\text{R} = \text{Ph, H, t-Bu}$) charakterisiert ^{165,195)}.

Tabelle 26: ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten verschiedener metallsubstituierter σ^1 -Propinide

Verbindung	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR: H}_3\text{C}-\overset{3}{\text{C}}=\overset{2}{\text{C}}-\overset{1}{\text{ML}}_n$			$^1\text{H-NMR: H}_3\text{C}-\text{C}_2\text{ML}_n$	Ref.
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SnMe}_3$	81.08 C(1)	105.72 C(2)	4.76 C(3)	-----	196)
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fe}(\text{cp})(\text{CO})(\text{P}(\text{OPh}_3)^a)^b)$	81.32	105.88	4.86	-----	196)
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fe}(\text{cp})(\text{dppe})^b)$	75.7 (d)	110.1 (d)	19.8 (s)	1.97 (d)	
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fe}(\text{cp})(\text{NO})(\text{PPh}_3)^b)$	J=63.4 Hz 97.5 (s)	J=5.6 Hz 112.6 (s)		J = 1.5 Hz 1.60 (t)	197)
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{cp})(\text{NO})(\text{PPh}_3)^b)$ R= H, CH_3 , Ph	71-92	111-123		-----	193)
$(\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Pt}(\text{dppm})^a)$	88.2	105.7	6.1	-----	190a)
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ru}(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_3)(\text{cp})^b)$	94.1 (ABq) $J_{\text{AB}}=23\text{Hz}$	101.4 (s)	7.3 (s)	1.95 (t)	184)
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{cp})$	232.3 (s)	104.3 (s)	7.77 (s)	J = 3 Hz 2.02 (t)	166)
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{CO})_5^a)$	63.0 (s)	106.7 (s)	6.00 (s)	J = 2 Hz 1.87 (s)	---

a) in CD_2Cl_2 b) in CDCl_3 alle Werte in ppm

4. Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ 1 mit $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-H}$

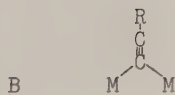
4.1. Einführung

Acetylide mit terminalen, σ -gebundenen Alkinresten (wie im vorangegangenen Kapitel besprochen) können ihrerseits als Liganden auftreten, was zu einer vielfältigen Koordinationschemie dieses Strukturelements führt, wie in Schema 2 veranschaulicht (182,198).

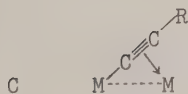
Schema 2



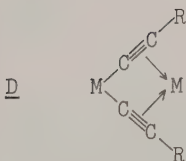
$\sigma(\eta^1)$ -Acetylid als terminaler Ligand z.B. $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ 38



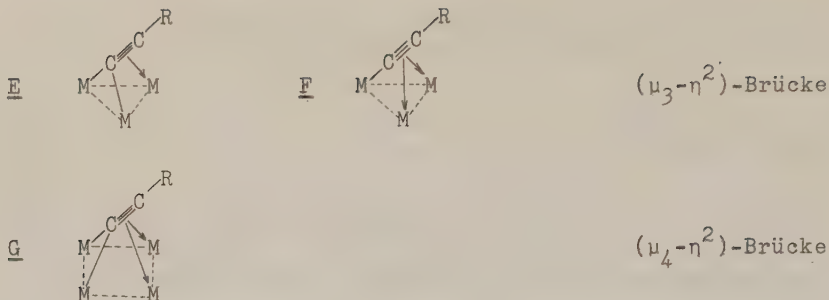
Symmetrische $(\mu_2-\eta^1)$ -Brücke



Asymmetrische $(\mu_2-\eta^2)$ -Brücke
(σ -Acetylid stellt zusätzlich 2 π -Elektronen zur Koordination bereit)
z.B. $[(\text{CO})_5\text{Re}(\mu-\eta^2-\text{G}\equiv\text{C-H})\text{Re}(\text{CO})_5]^+\text{BF}_4^-$



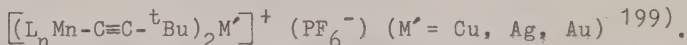
z.B. Ref. 200, 242)



4.2. Einige Beispiele für σ, π -gebundene Acetylide

Verwendet man zur Darstellung σ -gebundener Acetylide Cu- oder Ag-organische Verbindungen oder $R_2P-C\equiv C-R$, so entstehen meist sofort Komplexe mit Struktur C, z.B. $[(CpFe(CO)_2(C_2Ph))CuCl]_2$, $Cu_4Ir_2(C_2Ph)_8(PPh_3)_2$, $RhAg_2(C_2C_6F_5)_5(PPh_3)_3$ oder $Fe_2(CO)_6(C_2Ph)(PPh_2)$ ¹⁹⁸, $((CO)_3Re(PPh_3)_2(C_2Ph))CuCl$, $((CO)_3Re(PPh_3)(C_2C_6F_5)_2)Cu(PPh_3)$ ¹⁹².

Die ersten kationischen Spezies dieser Art wurden vor kurzem von einer spanischen Arbeitsgruppe veröffentlicht:



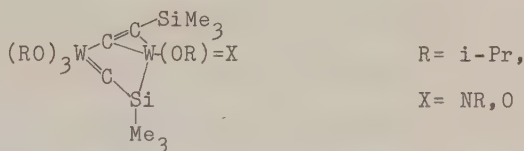
$Cp_2Ti(C_2Ph)_2$ und $Pt(C_2Me)_2(dppm-P)_2$ bilden Komplexe des Typs D ^{200,242}.

Erwähnenswert ist, daß bei der Protonierung von $Cp(CO)_3WC_2Ph$ mit $HBf_4 \cdot OEt_2$ eine Verbindung des Typs C erhalten wird und nicht etwa ein Vinyliden-Komplex ²⁰¹.

Ein von P.O.Nubel und T.L.Brown 1984 dargestellter neutraler Rheniumkomplex enthält eine fluktuierende Acetylidbrücke ²⁰²:



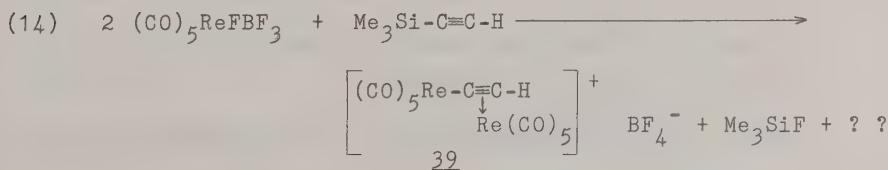
Als jüngstes Beispiel neutraler σ, π -Acetylide sei hier noch ein Wolfram-Komplex von M.H.Chisholm et al genannt, der röntgenographisch gesichert ist (203).



Obwohl diese Art der Komplexbildung seit längerem bekannt ist, ist die Zahl kationischer Acetylide, insbesondere mit R = H gering. Das "A-Frame" Molekül $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-H})-(\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2)_2]^+ \text{ClO}_4^-$ wurde von zwei kanadischen Arbeitsgruppen publiziert; mit $\text{-C}_2\text{-}^t\text{Bu}$ als Brücke gelang ihnen eine Röntgenstrukturanalyse (204, 205).

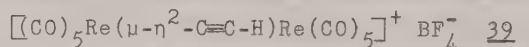
4.3. Reaktion von $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ 1 mit $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-H}$

Bei der Reaktion (14) konnte als Hauptprodukt das σ, π -gebundene Acetylid 39 (Bindungstyp C, Schema 2) gefaßt werden:



39 entsteht auch, jedoch in geringeren Mengen, wenn man $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-H}$ durch $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-SiMe}_3$ ersetzt. Wir nehmen an, daß zunächst $(\text{CO})_5\text{Re-C}\equiv\text{C-H}$ gebildet wird, das als metallsubstituiertes Acetylen 2π -Elektronen zur Vervollständigung der 18-Elektronen an überschüssiges $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ liefert und als stärkerer Ligand das schwach koordinierte Anion BF_4^- verdrängt. Bei einem während der Reaktion gebildeten rauchenden Gas handelt es sich wohl um Me_3SiF (IR-spektroskopischer Nachweis in der Gasküvette). BF_3 konnte nicht gefunden werden. Die Triebkraft ist in der hohen Bindungsenergie der Si-F-Bindung zu suchen, die durchschnittlich doppelt so groß ist, wie die einer Si-C-Bindung ²⁰⁶). Eine Beteiligung von HF, das durch Wasserspuren aus 1 leicht entstehen kann (vergleiche S.7), kann nicht völlig ausgeschlossen werden. Die Si-C-Bindungsspaltung ist auch für die Bildung eines kationischen Vinylidenkomplexes aus AgBF_4 , $\text{CpRu(PMe}_3)_2\text{Cl}$ und $\text{Ph-C}\equiv\text{C-SiMe}_3$ ^{162 a)} verantwortlich. Analog entsteht der Platinkomplex $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Ph-C}\equiv\text{C-})\text{Pt}(\mu\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-Ph})(\mu\text{-SiMe}_2)\text{PtPR}_3$ aus $\text{Pt(PR}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit $\text{Me}_2\text{Si(C}\equiv\text{C-Ph)}_2$ ²⁰⁷).

4.4. Spektroskopische Charakterisierung von



Die charakteristischen IR-Daten von 39 und einer Vergleichsverbindung sind in Tabelle 27a zu finden, auf S. 96 ist das IR-Spektrum von 39 abgebildet.

Neben den Metallcarbonylbanden und der breiten Absorption

für das BF_4^- -Anion treten im IR-Spektrum intensive Banden bei 3150 und 1865 cm^{-1} auf. In organischen Alkinen ($\text{R}'\text{-C}\equiv\text{C-H}$) liegen die $\nu(\text{CH})$ - und die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung bei ca. 3300 cm^{-1} und zwischen 2140 bis 2100 cm^{-1} , in Übergangsmetall-substituierten 1-Alkinen bei ca. 3250 und ca. 1950 cm^{-1} :

	$\nu(\text{CH})$ a)	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ a)	Ref.
$\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe-C}\equiv\text{C-H}$	3270	1925	197b)
$\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni-C}\equiv\text{C-H}$	3270	1965	208)
$(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Mn-C}\equiv\text{C-H}$	3250 bis 3280	1968 bis 1923 b)	195)
a) in cm^{-1} b) nicht identifiziert, jedoch dort zu erwarten			

Im Vergleich dazu sind die Absorptionen von 39 beträchtlich zu tieferen Wellenzahlen hin verschoben, was nur mit einer weiteren Verringerung der Elektronendichte erklärt werden kann, wie sie auch durch side-on- π -Koordination von Acetylenen an Übergangsmetalle auftritt. In anderen σ, π -Acetyli-
den absorbieren die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen bei ca. 1800 bis 2035 cm^{-1} .

Eine Deuterierung der $\text{C}\equiv\text{C-H}$ -Bindung, die die Zuordnung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande hätte festigen können, gelang nicht (siehe dazu S. 97).

In CD_3CN und d^6 -Aceton ist die Substanz zwar gut löslich, jedoch nur unter teilweiser Zersetzung. Man findet bei RT im ^1H -NMR-Spektrum nur sehr breite Signale, obwohl die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -IR-Schwingung bei 1850 cm^{-1} zu beobachten ist. Wahrschein-

lich fluktuiert 39 bei RT wie die analoge Rhodium-Verbindung ^{204,205}) und $(\text{CO})_4\text{Re}(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}\equiv\text{C-Ph})\text{Re}(\text{CO})_4$ ²⁰²). Auch die Vielzahl der Carbonylgruppen im ¹³C-NMR-Spektrum weist daraufhin.

In CD_3NO_2 bzw. CH_3NO_2 kann 39 kurzfristig gelöst und umgefällt werden. Wenn das ¹H-NMR-Spektrum sofort aufgenommen wird, erscheint ein Singulett bei 4.55 ppm (CD_3NO_2 : 4.33 ppm) für das Acetylid-H. Vermißt man die Lösung erst nach drei Tagen bei RT, so ist die Intensität des Signals bei 4.55 ppm stark vermindert und ein neues Singulett bei 2.84 ppm herausgewachsen. Wir interpretieren dies so, daß der Komplex 39 zunächst unzersetzt gelöst ist (s, 4.55 ppm), nach einigen Tagen aber aus 39 $(\text{CO})_5\text{Re-C}\equiv\text{C-H}$ (s, 2.84 ppm) und $[(\text{CO})_5\text{Re}(\text{CH}_3\text{NO}_2)]^+$ ⁵⁴) entsteht.

Im ¹³C(¹H)-NMR-Spektrum (Meßzeit 3 Tage) erscheinen im Carbonylbereich zwei Hauptsignale (181.7 ppm, 179.8 ppm) mit weiteren intensitätsschwachen Singuletts, ferner Signale bei 82.4 und 57.6 ppm.

In einem ¹³C-¹H-gekoppelten Spektrum findet man neben den Absorptionen im Carbonylbereich mit den Hauptsignalen bei 179.9, 181.8 und 178.5 ppm nur noch das Signal bei 82.4 ppm, das zu einem Dublett aufgespalten ist ($^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 134 \text{ Hz}$). Das quartäre C (57.6 ppm) verschwindet im Rauschen, nicht zuletzt, weil es als Dublett seine sowieso geringe Intensität noch zusätzlich auf zwei Signale verteilt ($^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ -Kopplung). $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ -Kopplungen in 1-H-Alkinen und in 1-H-Alkynyl-Komplexen bewegen sich normalerweise in einer Größenordnung um 200 - 250 Hz, $^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ -Kopplungen sind

meist kleiner als 50 Hz ^{185,240}).

Die $^1\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H})$ -Kopplungskonstante (134 Hz) von 39, die mit den $^1\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten in Olefinen vergleichbar ist ²⁴⁰), kann als Indiz für die zusätzliche π -Bindung des Acetylids gewertet werden ²⁴¹). Im Einklang dazu steht, daß das Acetylid-H im ^1H -NMR-Spektrum im olefinischen Bereich auftritt.

Im Massenspektrum von 39 (auch nach der Felddesorptionsmethode) tritt kein Massenpeak für das unzersetzte Molekül auf, dagegen eine sukzessive CO-Abspaltung aus $[(\text{CO})_5\text{ReC}_2\text{H}]^+$, $[(\text{CO})_5\text{Re}]^+$ und $[(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ (Tabelle 28). Werden die Temperaturen drastisch erhöht, findet man eindeutig nur noch die Reihe $[(\text{CO})_n\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{CO})_n]^+$ ($n = 5-0$) und Re^+ , was einer HBF_4 -Abspaltung aus 39 gleichkommt.

Tabelle 27b: NMR-Daten von 39 (in ppm)

^1H -NMR (in CD_3NO_2 :4.33)	4.55 (s)
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (in CD_3NO_2)	$\delta(\text{CO})$: 181.7 (s, cis-CO), 179.8 (s, trans-CO), 182.4 (s), 181.5 (s), 180.7(s) ., 178.45 (s)
	82.4 (s, $\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 57.6 (s, $\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$)
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -gekoppeltes NMR (in CD_3NO_2)	$\delta(\text{CO})$: 179.9(s), 181.8(s), 178.5(s), 182.5(s)
	82.4 (d; $^1\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 134 \text{ Hz}$)

Tabelle 27a: IR-Daten von 39 und einer Vergleichsverbindung (in cm^{-1})

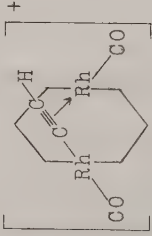
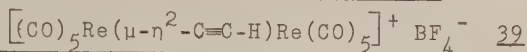
Verbindung	in KBr	in Nujol
$\left[\begin{array}{c} (\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \\ \downarrow \\ \text{Re}(\text{CO})_5 \end{array} \right]^+ \text{BF}_4^-$ <u>39</u>	1865 (s) 3150 (s) 2170 (w), 2156(w), 2135(w) 2110 (m), 2070(sh), 2050 (sh), 2032(vs br), 2010 (vs, br), 1965(vs)	1870(s) 3155(s) 2170(s), 2165(vs), 2125(sh) 2115(sh), 2110(vs), 2055(vs, br, mehrere Schultern) 2038(vs), 2012(vs)
 ClO_4^-	1887 1886 (mw; durch ^{13}C -Dotierungsstudien eindeutig identifiziert) 3216 (mw)	a) Ref. 204) b) Ref. 205) c) in CH_2Cl_2 $\square = (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{PPh}_3)_2$

Tabelle 28 : Massenspektroskopische Daten von



Meßbedingungen: EI, 70 eV, 70° C

Bemerkung: Die Re- bzw. Re₂-, wie auch die Bor-Fragmente besitzen charakteristische Isotopenmuster mit folgender Intensitätsverteilung:

für Re: (m/z):(m/z+2) = 36:62 = Re(185): Re(187)

für Re₂: (m/z):(m/z + 2): (M/z + 4) = 14: 47: 39

für B: (m/z): (m/z + 1) = 20:80 = B(10) : B(11)

In der folgenden Tabelle ist jeweils nur der intensivste Isotopenpeak angegeben!

	Re(CO) _n ⁺		Re(CO) _n C ₂ H ⁺		Re ₂ (CO) _n C ₂ ⁺		
n	m/z	Int.	m/z	Int.	m/z	Int. ¹⁾	Int. ²⁾
0	187	63	212	100	396	-	100
1	215	1)	240	50	424	-	61
2	243	1)	268	88	452	-	65
3	271	1)	296	38	480	-	59
4	299	1)	324	50	508	-	100
5	327	1)	352	75	536	-	31
6	-	-	-	-	564	-	100
7	-	-	-	-	592	-	92
8	-	-	-	-	620	-	27
9	-	-	-	-	648	-	66
10	-	-	-	-	676	-	57

1) relative Intensitäten sehr gering

2) Daten aus einem MS-Spektrum: EI, 120° C, 10⁻⁷ Torr

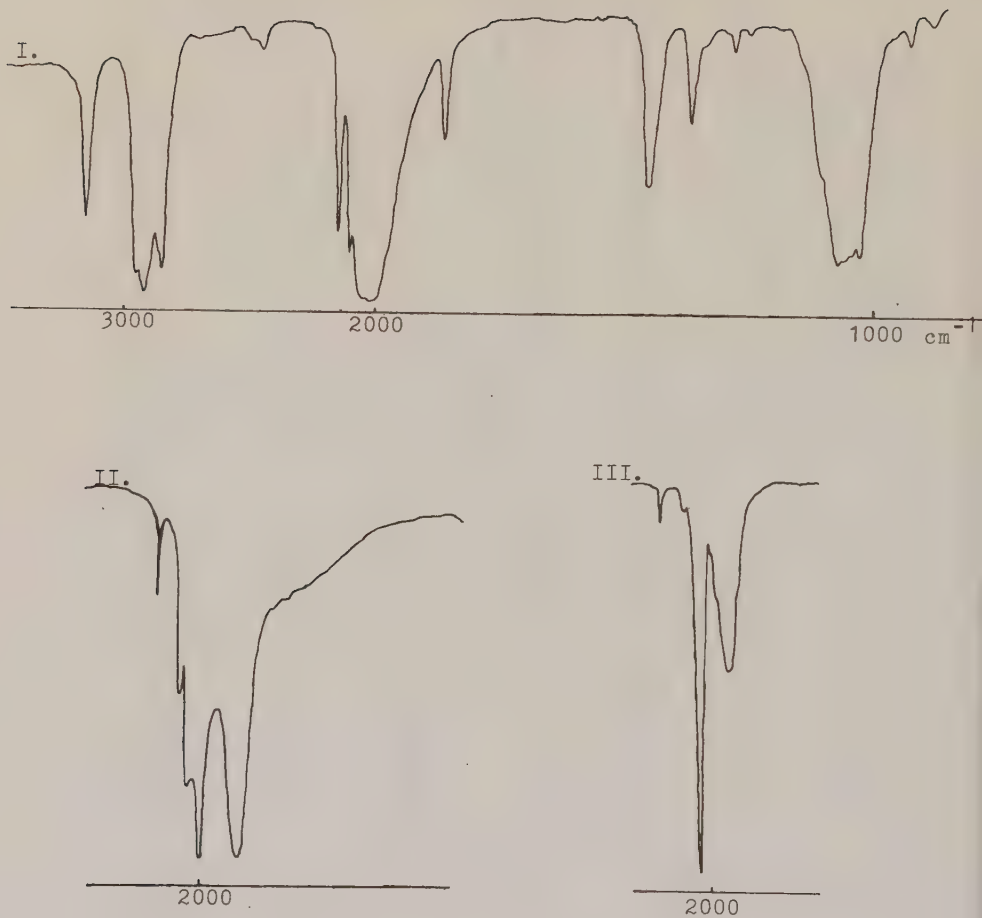
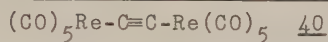


Abbildung 5:

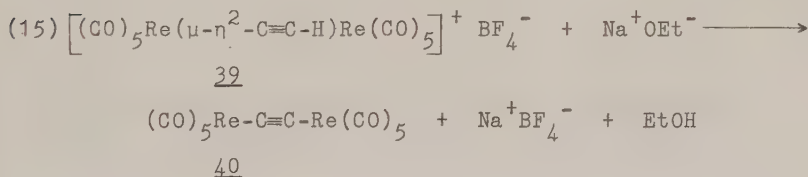
I. IR-Spektrum von $[(CO)_5Re(\mu-\eta^2-C\equiv C-H)Re(CO)_5]^+ BF_4^-$ 39
(in Nujol)

II./III. IR-Spektrum von $(CO)_5Re-C\equiv C-Re(CO)_5$ 40 im
Carbonylbereich II. in KBr III. in CH_2Cl_2

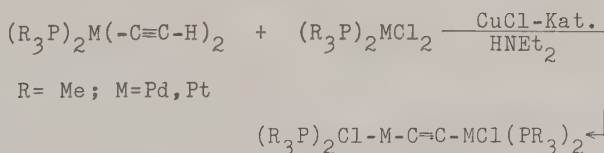
4.5. Deprotonierung von 39 unter Bildung von



Versetzt man 39 mit $\text{Na}^+\text{OCD}_3^-$ in CD_3OD bzw. mit Na^+OEt^- in THF, so erfolgt eine Deprotonierung unter Verschwinden der intensiven $\nu(\text{CH})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -IR-Banden. Mit CH_2Cl_2 läßt sich eine neutrale, farblose Carbonylverbindung extrahieren, in der ein Acetylid als $\eta^2(\sigma, \sigma)$ -Brücke zwei $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Einheiten verbindet:

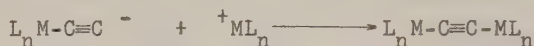


Acetylidbrücken dieser Art sind zwar für Übergangsmetalle der I., II. und IV. Gruppe verbreitet, für alle anderen Metalle selten. Erst kürzlich gelang die Darstellung von Bis-Pt- und Pd-substituierten Acetylenen ²⁰⁹⁾.



Da auch $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Au}(\text{PPh}_3)$ aus einem 1-H-Acetylid mit Na^+OEt^- in Anwesenheit von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ synthetisiert werden konnte ²¹⁰⁾, scheint die Deprotonierung eines 1-H-Acetylids mit gleichzeitigem Angriff eines Lewis-sauren Zentrums die Methode der Wahl für die Synthese dieser Komplexe zu sein.

Da $(\text{CO})_5\text{Re}^+$ isolobal mit CH_3^+ (auch mit $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}^+$!) ist, kann die Reaktion



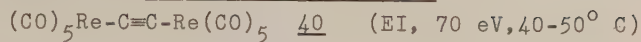
als "Methylierung" eines Acetylidanions verstanden werden ^{211,212)}.

4.6. Spektroskopische Daten von $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{CO})_5$ 40

Die IR- und MS-Daten von 40 sind in Tabelle 29 zusammengefaßt. Abbildung 5 zeigt den Carbonyl-Bereich im IR-Spektrum. Im IR-Spektrum der Lösung von 40 in CH_2Cl_2 treten die für ein neutrales Pentacarbonyl typischen vier Absorptionen um 2000 cm^{-1} auf. In KBr tritt eine weitere Bande hinzu, was sicher auf Festkörpereffekte zurückzuführen ist. Die Bildung von $(\text{CO})_5\text{ReBr}$ wird nicht beobachtet. Die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bande ist bei symmetrischen Acetylenen symmetrieverboten und daher IR-inaktiv.

Im Massenspektrum erscheint als intensivstes Signal das Kation $[(\text{CO})_{10}\text{Re}_2\text{C}_2]^+$ ($m/z \approx 676$ (100%)), aus dem 10 CO-Gruppen abgespalten werden. Etwas weniger intensiv treten auch die zweifachgeladenen $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10-\text{O}}\text{C}_2]^{2+}$ -Fragmente auf.

Tabelle 29a: Massenspektroskopische Daten von



Siehe dazu: Bemerkungen in Tabelle 28!

n	$[\text{Re}_2(\text{CO})_n\text{C}_2]^+$		$[\text{Re}_2(\text{CO})_n\text{C}_2]^{2+}$		$[\text{Re}_2(\text{CO})_n\text{C}_3]^+$		$[\text{Re}_2(\text{CO})_n\text{C}_3]^{2+}$	
	m/z	Int.	m/z	Int.	m/z	Int.	m/z	Int.
0	396	37	198	17	408	7	204	6
1	424	30	212	17	436	5	218	5
2	452	29	226	17	464	5	232	5
3	480	33	240	16	492	5	246	5
4	508	51	254	17	520	5	260	5
5	536	21	268	14	-	-	274	5
6	564	54	282	9	Re_2^+ Re_2C^+ Re^+			
7	592	84	296	7				
8	620	36	310	3	m/z	Int.		
9	648	67	324	5	372	5		
10	676	100	338	3	384	4		
					187	10		

Im ^1H -NMR-Spektrum von 40 ist kein Signal zu finden.

$(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{CO})_5$ enthält drei verschiedene Kohlenstoffatome, von denen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jedoch nur zwei als Singuletts gefunden wurden. Cis- und trans-ständige Carbonyle fallen ähnlich wie in $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ 38 zu einem Resonanzsignal bei 179.98 ppm zusammen. Die acetylenischen C-Atome geben Anlaß zu einem sehr schwachen Singulett (langsame Relaxation) bei 94.41 ppm.

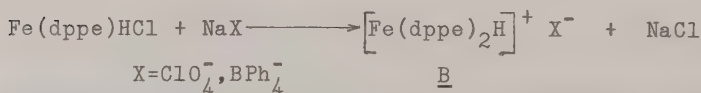
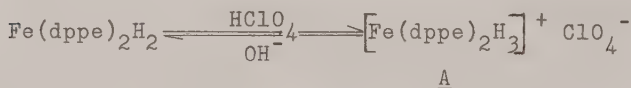
IX. Umsetzungen der Bis(diphosphan)-Eisen-Verbindungen

cis-Fe(dppe) $_2$ H $_2$ und trans-Fe(dppe) $_2$ HCl mit Säuren

1. Einführung

Mit dem Ziel schwach koordinierende Anionen wie BF_4^- und Triflat (CF_3SO_3^-) an neue Metallzentren zu binden, untersuchten wir Reaktionen von $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ mit cis-Fe(dppe) $_2$ H $_2$ und trans-Fe(dppe) $_2$ HCl.

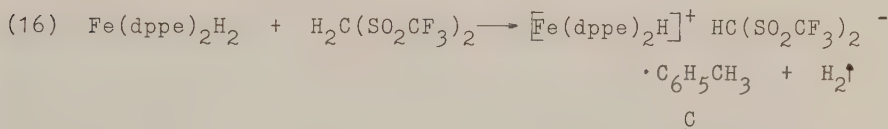
Bereits 1972 beschäftigte sich die Gruppe von A.Sacco ⁸⁵⁾ mit ähnlichen Umsetzungen:



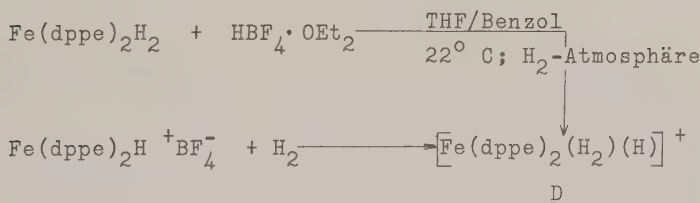
Aus B kann durch H $_2$ -Addition einfach A synthetisiert werden.

A scheint nicht zur freiwilligen H_2 -Abgabe zu neigen.

Im Gegensatz dazu berichten A.R.Siedle und Mitarbeiter ¹¹⁶⁾ über eine spontane H_2 -Abspaltung in Reaktion (16).



In C, wie auch in B, liegen stabile 16-Elektronen-Systeme vor, die aus sterischen Gründen ihre 18-Elektronen-Schale nicht mit den freien Elektronenpaaren der Anionen absättigen. Weitere Arbeiten von R.H.Morris et al ²¹³⁾ führten 1985 zur röntgenographischen Charakterisierung eines (η^2-H_2)-Komplexes.



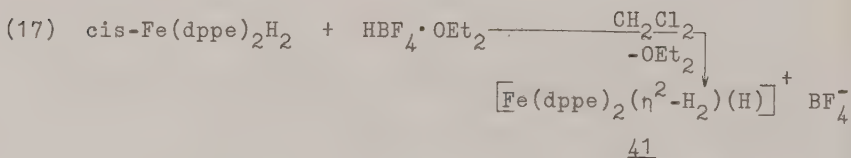
Der η^2-H_2 -Ligand ist symmetrisch an den Eisenrumpf gebunden mit einem H-H-Abstand von 0.89 Å, der nur wenig länger als im freien H_2 -Molekül (0.74 Å) ist. D gibt Wasserstoff erst bei höheren Temperaturen ab.

Tabelle 30: Spektroskopische Daten von D und 41

IR (in cm^{-1})	$\underline{\text{d}}^{\text{a)}$	<u>41</u>
$\nu(\text{Fe-H})$	1919 (vw)	-----
$\nu(\text{BF}_4^-)$	----	1050 (vs, br)
$^1\text{H-NMR}$ (in $\text{d}^6\text{-Aceton}$) b)	-20°C	-68°C
$\delta \text{ Fe-H}$	-12.9 (qn., $^2\text{J}(^3\text{P}^1\text{H}) = 47 \text{ Hz}$	-12.6 ("qn.", $^2\text{J}(^3\text{P}^1\text{H}) = 46 \text{ Hz}$
$\delta \text{ Fe}(\eta^2\text{-H}_2)$	-8.0 (br, s) weitere Verbrei- terung -60°C	-7.9 (br, s) siehe Abbil- dung 6
$^3\text{P-NMR}$ (in $\text{d}^6\text{-Aceton}$) b)	92.5 (s)	91.9 (s)
	a) Ref. 213) b) in ppm	

2. Umsetzungen mit cis-Fe(dppe)₂H₂

Bereits 1983 setzten wir $\text{cis-Fe(dppe)}_2\text{H}_2$ mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ um und erhielten 41 = D.



Die spektroskopischen Daten der Verbindung 41 sind in Tabelle 30 zusammengestellt. 41 zeigt eine breite, für BF_4^- typische IR-Absorption bei 1050 cm^{-1} . Die $\nu(\text{Fe-H})$ - bzw. die

$\nu(\text{Fe}(\eta^2\text{-H}_2))$ -Schwingung war weder in einem Nujol-, noch in einem KBr-Spektrum, nicht einmal andeutungsweise zu finden. Das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt jedoch die Anwesenheit des gebundenen Hydrids und des Wasserstoffmoleküls (Abbildung 6). Bei tiefen Temperaturen fanden wir ein "Quintett" bei -12.6 ppm mit einer $^2\text{J}(^{31}\text{P}^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von 46 Hz, die typisch für eine $\text{Fe}(\text{dppe})_2\text{H}$ -Gruppierung ist (vergl. D). Das breite Signal bei -7.9 ppm ist dem η^2 -gebundenen Wasserstoffmolekül zuzuordnen. R.H.Morris und Mitarbeiter²¹³⁾ erklären die Verbreiterung mit einer Rotation des $\eta^2\text{-H}_2$ -Liganden. Daß $\eta^2\text{-H}_2$ keine auflösbare Kopplung zum Phosphor aufweist, wird als Unterscheidungskriterium von klassischen Trihydridkomplexen herangezogen. Neben 41 = D ist bisher nur noch ein einziger Hydrid-(diwasserstoff)-Komplex bekannt (1985, R.H.Crabtree^{9a)}).

Verwendet man in Reaktion (17) anstelle von $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, so erhält man ein Produkt, bei dem das IR-Spektrum eindeutig für freies CF_3SO_3^- spricht ($\nu(\text{SO}): 1270, 1028 \text{ cm}^{-1}$); ob hier das Kation A, B oder D vorliegt, ist nicht zu entscheiden. Eine Hydridabstraktion mit $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{BF}_4^-$ liefert ebenfalls ein freies BF_4^- -Anion ($\nu(\text{BF}_4^-) = 1050 \text{ cm}^{-1}$ (vs, br)). Auch in den Umsetzungen von $\text{trans-Fe}(\text{dppe})_2\text{HCl}$ mit $\text{CF}_3\text{-SO}_3\text{H}$, $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ und $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{BF}_4^-$ konnten keine Addukte mit koordinierten Anionen nachgewiesen werden.

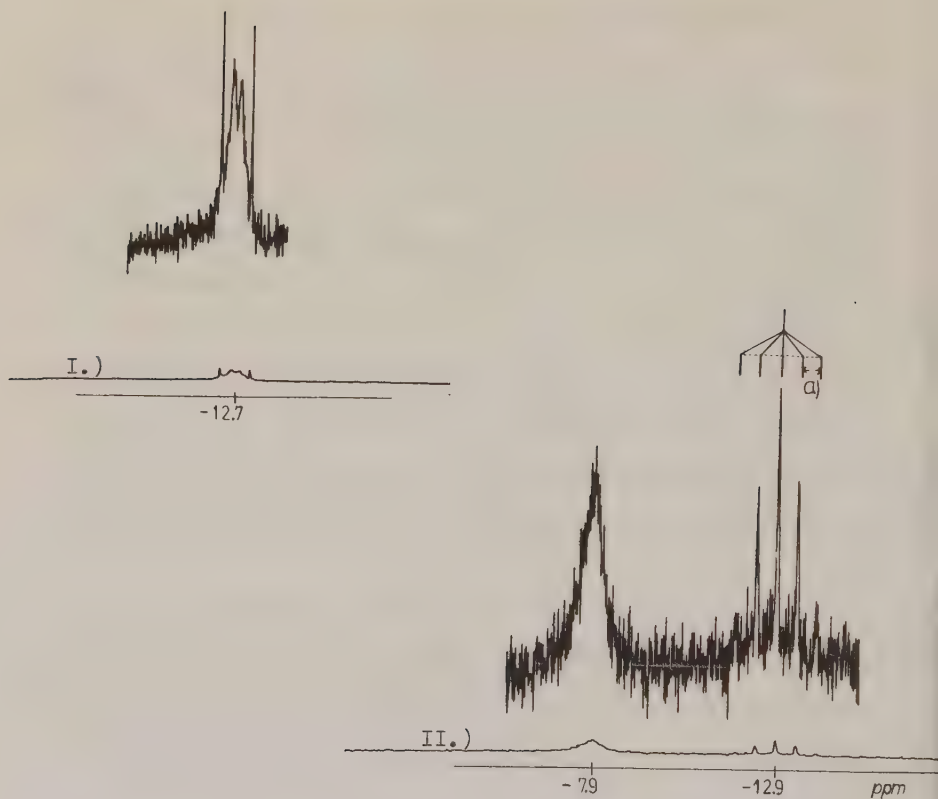


Abbildung. 6:

^1H -NMR-Spektrum (Hochfeld, um -10 ppm) von

I.) $\text{cis-Fe}(\text{dppe})_2\text{H}_2$ in C_6D_6 bei RT

II.) $[\text{Fe}(\text{dppe})_2(\text{H}_2)(\text{H})]^+ \text{BF}_4^-$ 41 in d^6 -Aceton bei -68°C

a) $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}) \approx 46 \text{ Hz}$

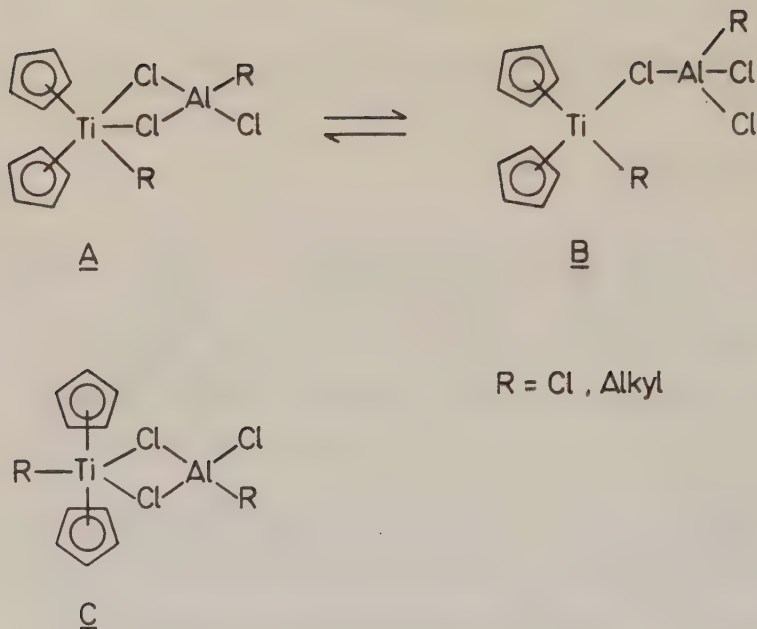
X. Untersuchungen zur Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit AlCl_3

1. Einleitung

U.Thewalt und Mitarbeiter interessieren sich seit längerem für die Verbindungen Cp_2TiX_2 ($\text{X} = \text{OSO}_2\text{CF}_3, \text{ONO}_2$), wo Triflat und Nitrat einzähnig an " $\text{Cp}_2\text{Ti}^{2+}$ " gebunden sind ^{111,214}). Clark und Shaver ⁴¹) beschreiben Umsetzungen von Cp_2TiF_2 mit BF_3 und PF_5 . Mit dem Ziel koordiniertes ClAlCl_3^- zu erhalten, untersuchten wir Reaktionen von Cp_2TiCl_2 mit AlCl_3 in CH_2Cl_2 . Da ähnliche Systeme eine wichtige Rolle bei der Niederdruckpolymerisation von Ethylen spielen (Ziegler-Natta-Verfahren), ziehen sie immer wieder das Interesse auf sich ²¹⁵). Addukte des Typs $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 \cdot n \text{AlCl}_3$ ($n = 2,5$) sind, mit Ausnahme des 1:1-Addukts, nicht isolierbar ²¹⁶).

Komplexe mit ein- oder zweizähnigem koordinierten AlCl_4^- sind selten und häufig unzureichend charakterisiert ²¹⁷⁻²²³). Seit langem wird AlCl_3 als Halogenidabstraktor für die Darstellung kationischer Komplexe eingesetzt ^{39,40}). Die Addukte, die als Zwischenstufen postuliert werden, konnten von Bigorgne und seiner Gruppe IR-spektroskopisch nachgewiesen werden ^{224,225}).

Für die Addukte von AlCl_3 oder AlCl_2R mit Cp_2TiClR ($\text{R}=\text{Cl}$, Alkyl) werden folgende Struktur-Typen diskutiert:



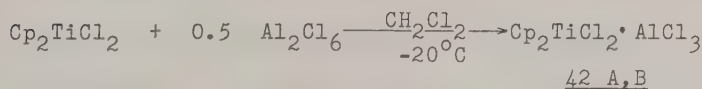
Wie theoretische Berechnungen einer russischen Arbeitsgruppe²²⁶⁾ zeigten, ist für R = Cl A der energetisch stabilste Komplex. B besitzt nur einen geringfügig höheren Energieinhalt, während C die energetisch ungünstigste Struktur darstellt. A und B (R = Cl) sollten durch die Anzahl der Al-Cl-Schwingungen im IR-Spektrum zu unterscheiden sein. Die Symmetrie der AlCl_4 -Gruppe ist im Vergleich zum freien, tetraedrischen AlCl_4^- -Ion (T_d) auf C_{3v} in B und auf C_{2v} in A erniedrigt. Dies führt zu einer Aufspaltung der IR-aktiven F_2 -Bande in 2 (E-, A_1 -Bande in B) bzw. 3 (B_2 -, B_1 -, A_1 -Bande in A) Absorptionen, wie es in α - und β - $\text{Ti}(\text{ClAlCl}_3)_2$ ²¹⁷⁾ und in $(\eta\text{-Benzol})\text{Ti}(\text{Cl}_2\text{AlCl}_2)_2$ ²¹⁸⁾ bereits nachgewiesen wurde. Zusätzlich wird die IR-inaktive A_1 -Schwingung aktiviert (Tabelle 31).

Tabelle 31

Verbindung	Sym.	"F ₂ "			A ₁	Ref.
(NH ₄) ⁺ AlCl ₄ ⁻	T _d	485			356	227)
K ⁺ AlCl ₄ ⁻	T _d	487			350	228)
α-TiAl ₂ Cl ₈	C _{3v}	552	466		344	217)
β-TiAl ₂ Cl ₈	C _{3v}	552	466		344	217)
<u>42 B</u>	C _{3v}	532	420		360?340?	-
(C ₆ H ₆)TiAl ₂ Cl ₈	C _{2v}	554	504	442	350	217)
<u>42 A</u>	C _{2v}	528	500	430	340	-

2. Umsetzung von Cp₂TiCl₂ mit AlCl₃

¹H-NMR-spektroskopische Messungen von Cp₂TiCl₂-Proben mit unterschiedlichem AlCl₃-Gehalt zeigen eine deutliche Hochfeldverschiebung des Cp-Signals von 6.56 ppm (Cp₂TiCl₂) auf 6.89, 7.0 bis sogar 7.40 ppm (in CD₂Cl₂) je nach AlCl₃-Konzentration, was für eine starke Positivierung von "Cp₂Ti" spricht. Rote Cp₂TiCl₂-Lösungen färben sich bei Zugabe von AlCl₃ grün. Mit Hexan oder Pentan lassen sich Pulver ausfällen, die an der Luft sofort wieder zu rotem Cp₂TiCl₂ hydrolysieren.



Die grünen Substanzen 42 A und 42 B unterscheiden sich im IR-Spektrum im Bereich der AlCl -Schwingung deutlich. Je nach Reaktionsbedingungen erhält man anscheinend verschiedene Addukte. In 42 A treten scharfe intensive Banden bei 528, 500, 430 (mit sh 412) und 340 cm^{-1} auf, die auf den Strukturtyp A mit zweizähnigem AlCl_3 hinweisen. Eine Koordinationszahl größer als vier ist bei $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Komplexen selten und nur unter sterisch besonders günstigen Voraussetzungen möglich. Gesichert ist ein η^2 -Acyl-Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)(\mu^2\text{-(O)C-CH}_3)$ ²²⁹⁾. Die Koordinationszahl fünf wird auch für die Komplexe des Typs $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{S}_2\text{CNR}'')\text{Cl}$ ($\text{Cp} = \text{Cp}, \text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4$) angenommen ²³⁰⁾.

Die IR-Daten von 42 B weisen auf eine Verbindung mit Struktur B hin (532(vs), 515 (sh), 420(vs), 400(sh), 490(m), 360(m)), in der 42 A oder $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]^+\text{AlCl}_4^-$ ²³¹⁾ in geringen Mengen enthalten zu sein scheint.

Leider eigneten sich die aus CH_2Cl_2 erhaltenen Kristalle nicht für eine Röntgenstrukturanalyse.

Vor kurzem untersuchte eine amerikanische Arbeitsgruppe ²³²⁾ die Reaktion von Cp_2TiCl_2 , CH_3AlCl_2 und $\text{Ph-C}\equiv\text{C-SiMe}_3$. Sie konnten dabei $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})(\mu\text{-Cl})\text{AlCl}_2\text{CH}_3$ (Bindungstyp B) röntgenographisch charakterisieren. Dieser Komplex entspricht strukturell 42 B. Leider sind keine IR-Daten genannt. In Lösung soll eine zwitterionische Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti-CH}_3^+ \text{AlCl}_4^-$ mit dem chlorverbrückten Addukt und den Edukten im Gleichgewicht stehen, was mit kinetischen Studien zur Ethylenpolymerisation von Fink et al ²³³⁾ im Einklang ist.

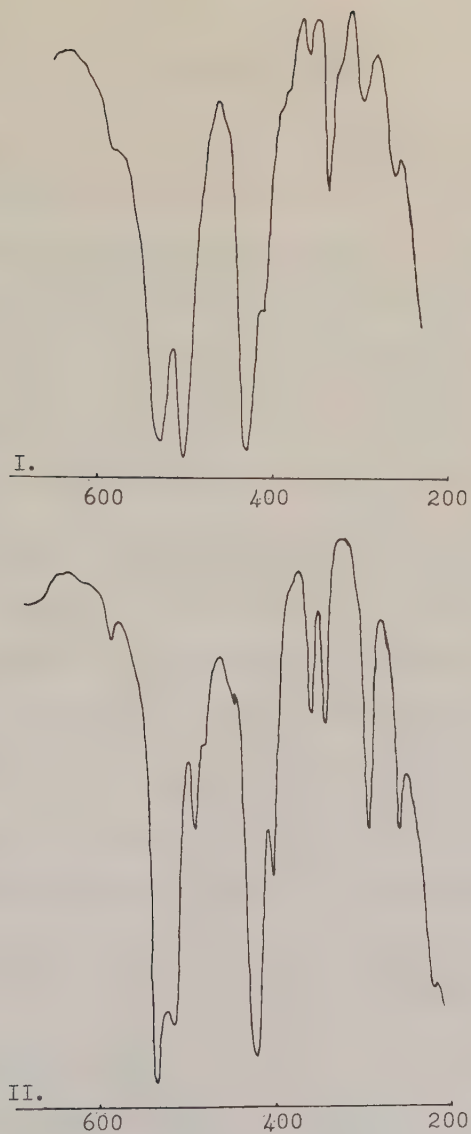


Abbildung 7:

IR-Spektrum von $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ 42 im Bereich von $200 - 650 \text{ cm}^{-1}$

I. 42 A

II. 42 B

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Arbeitsmethodik

Alle Reaktionen wurden in ausgeheizten Schlenkrohren unter Argon (Spezial-Argon, Fa. Linde), meist in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel ausgeführt. Die Produkte wurden, soweit sie nicht schwerlöslich waren, mit Hexan oder Et_2O gefällt und in Schlenkfritten oder durch Zentrifugieren (Laborzentrifuge Macrofuge 6-4, Fa. Heraeus-Christ GmbH, Osterrode) isoliert. Das Trocknen der Substanzen erfolgte im Ölpumpenvakuum oder an einer Quecksilberdiffusionspumpe (10^{-2} bis 10^{-3} Torr). CH_2Cl_2 wurde durch eine ca. 70 cm lange Säule mit Molekularsieb 4 Å (Fa. Merck) vorgetrocknet und über P_2O_5 rückflußgeköcht. Für die Herstellung und Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{MFBF}_3$ (M= Re 1, Mn 2), $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MFBF}_3$ (M= Mo 3, W 4) wurde Dichlormethan unmittelbar vor Versuchsbeginn durch eine mit Al_2O_3 (neutral, Aktivität Super I von Fa. Woelm) und P_2O_5 gefüllte Säule geschickt. Hexan wurde über Kalium rückflußgeköcht und abdestilliert, die anderen Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet.

Bei einer chromatographischen Trennung bzw. Reinigung von Produkten benutzten wir in allen Fällen als Trägermaterial Kieselgel A 60 der Fa. E. Merck. Meist genügte es, eine Schlenkfritte als "Säule" zu füllen. Mit Hilfe von Dünnschichtchromatogrammen wurde das geeignete Lösungsmittelgemisch ermittelt (DC-Alurolle, Kieselgel 60 F 254, Fa. Merck). Die Ausbeuten der Ansätze sind nicht optimiert.

2. Meßgeräte

IR-Spektrometer

Perkin-Elmer 325 Infrarot Gitterspektrometer; CsBr-, AgCl-, AgBr- oder NaCl-Fenster

Perkin-Elmer-Infrared-Spectrophotometer Modell 297 und Perkin-Elmer Modell 1310

NMR-Spektrometer

Varian: EM 360, A 60, FT 80 A

Jeol: FX 90 Q

In den NMR-Spektren wurde, wenn möglich, die chemische Verschiebung auf das jeweilige Lösungsmittel bezogen:

^1H -NMR-Spektren: $\text{CDCl}_3 = 7.24 \text{ ppm}$; $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 5.33 \text{ ppm}$

$\text{d}^6\text{-Aceton} = 2.04 \text{ ppm}$; $\text{C}_6\text{D}_6 = 7.15 \text{ ppm}$

^{13}C -NMR-Spektren: $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2 \text{ ppm}$, $\text{d}^6\text{-Aceton} = 205.4 \text{ ppm}$,

30.5 ppm ; $\text{CD}_3\text{NO}_2 = 62.8 \text{ ppm}$

^{19}F -NMR-Spektren: externer Standard $\text{CFCI}_3 = 0 \text{ ppm}$

^{31}P -NMR-Spektren: externer Standard 85%ige $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0 \text{ ppm}$

Massenspektrometer: Varian MAT CH 7, AEI MS 902

Elementaranalysen: Die C,H,N,S-Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München ausgeführt.

3. Ausgangsverbindungen

Die Edelmetall-Ausgangsverbindungen wurden von der Fa. Degussa bezogen. $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (Fa. Merck; 54%ige Lösung in OEt_2) wurde ohne weitere Behandlung eingesetzt. $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{BF}_4^-$ (Fa. Fluka) wurde durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 gereinigt ⁴⁴). $\text{PhCO}^+ \text{SbF}_6^-$ (Fa. Columbia, Atlanta, USA) wurde solange mit absolutem CH_2Cl_2 gewaschen, bis es als weißes Pulver vorlag. TTF, PET_3 und PMe_3 (Fa. Fluka) verwendeten wir ohne weitere Reinigung.

3.1. Perfluorierte Säuren

Die hygroskopische, perfluorierte Sulfonsäure $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{H}$, die freundlicherweise von der Fa. Hoechst AG zur Verfügung gestellt wurde, wurde mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und durch Sublimation wasserfrei (80°C , Hochvakuum) erhalten. Perfluorbuttersäure, $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{H}$, und $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ (ebenso eine großzügige Spende der Fa. Hoechst AG) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3.2. N-Haltige Heterozyklen

Pyridin wurde vor der Verwendung destilliert; Imidazol und Pyrazol wurden frisch sublimiert. Pyrazin und Pyrimidin (Fa. Alfa) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3.3. Alkine und Aldehyde

Die verwendeten Alkine waren handelsübliche Produkte. Acet- und Benzaldehyd wurden vor der Verwendung über Molekularsieb $3 \text{ \AA}$ destilliert.

Tabelle 32: Darstellung der Ausgangsmetallkomplexe

1. Hydride	Ausgangsverbindungen	Lösungsmittel	Referenz
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoH}$	$\text{K}^+(\text{CO})_3\text{MoCp}^- + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	THF	53a, b, c)
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WH}$	$\text{K}^+(\text{CO})_3\text{WCp}^- + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	THF	53a-c)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{PPh}_3)\text{H}$	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoH} + \text{PPh}_3$	Hexan/Toluol	60, 61)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{PET}_3)\text{H}$	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoH} + \text{PET}_3$	Hexan/ -20°C	60, 61)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{PMe}_3)\text{H}$	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoH} + \text{PMe}_3$	Hexan/ -20°C bis RT	60 61)
$\text{cis-Fe}(\text{dppe})_2\text{H}_2$	$\text{FeCl}_2 + 2 \text{ dppe} + \text{NaBH}_4^-$	THF/Toluol	234, 235)
2. Methylverbindungen			
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-CH}_3$	$\text{K}^+(\text{CO})_3\text{MoCp}^- + \text{CH}_3\text{J}$	THF	52b)
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-CH}_3$	$\text{K}^+(\text{CO})_3\text{WCp}^- + \text{CH}_3\text{J}$	THF	52b)
$(\text{CO})_3\text{Mn-CH}_3$	1. $\text{Na/Hg} + \text{Mn}_2(\text{CO})_{10}^- \longrightarrow \text{Na}^+\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ 2. $\text{Na}^+\text{Mn}(\text{CO})_5^- + \text{CH}_3\text{J}$	THF	50, 52c)
$(\text{CO})_5\text{Re-CH}_3$	1. $\text{Na/Hg} + \text{Re}_2(\text{CO})_{10}^- \longrightarrow \text{Na}^+\text{Re}(\text{CO})_5^-$ 2. $\text{Na}^+\text{Re}(\text{CO})_5^- + \text{CH}_3\text{J}$	THF	49)
3. Halogenide			
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}$	$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2 + \text{I}_2$	CHCl_3	236)
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl} + \text{CCL}_4$	CCL_4	237)
$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$	$\text{HAuCl}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O} + \text{PPh}_3$	EtOH	238)
$(\text{CO})_5\text{ReBr}$	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10} + \text{Br}_2$	CCL_4	236)
$(\text{CO})_5\text{MnBr}$	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + \text{Br}_2$	CCL_4	236)
$\text{trans-Fe}(\text{dppe})_2\text{HCl}$	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ dppe} + \text{NaBH}_4^-$	EtOH	234, 239)

3.4. Ausgangsmetall-Komplexe

Diese wurden nach bekannten Literaturverfahren dargestellt.

Eine Zusammenstellung findet sich in Tabelle 32.

4. Darstellung der Verbindungen 1 bis 42

4.1. Darstellung der Verbindungen 1 - 8 aus Kapitel I und II

$(\text{CO})_5\text{MFBF}_3$ (M = Re 1, Mn 2)

$(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ 1 und $(\text{CO})_5\text{MnFBF}_3$ 2 wurden nach einem leicht abgewandelten, bewährten Verfahren aus $(\text{CO})_5\text{M-CH}_3$ (M = Re, Mn) und $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ ^{18,48} jeweils frisch dargestellt. 1 und 2 sind sehr wasserempfindlich.

$(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ 1

0.5 g (1.47 mmol) $(\text{CO})_5\text{Re-CH}_3$ werden in ca. 8 ml CH_2Cl_2 gelöst und 0.20 ml (1.47 mmol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ unter Rühren zugesetzt. Sofort setzt eine heftige Methangasentwicklung ein. Nach etwa 20 min wird der farblose Niederschlag abzentrifugiert, ein- bis zweimal mit je 5 ml CH_2Cl_2 , anschließend mit 5 ml Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

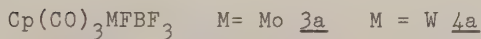
Ausbeute: ca. 90 - 95 %

$(\text{CO})_5\text{MnFBF}_3$ 2

0.35 g (1.67 mmol) $(\text{CO})_5\text{Mn-CH}_3$ werden in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und 0.23 ml (1.67 mmol) Tetrafluoroborsäure ($\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$)

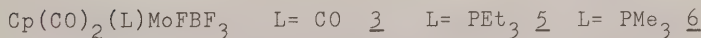
unter Rühren zugesetzt. Nach sofortiger starker Methangasentwicklung fällt ein gelborangefarbener Niederschlag aus, der nach 20 min Rühren abzentrifugiert, mit CH_2Cl_2 und Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 85 - 95 %



0.25 g (0.95 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-CH}_3$ bzw. 0.27 g (0.77 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-CH}_3$ werden in ca. 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -30°C abgekühlt. Bei Zugabe stöchiometrischer Mengen $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (0.13 ml bzw. 0.11 ml) verfärben sich die gelben Lösungen sofort über rot nach violett. Nach 30 - 40 min Rühren fällt man mit Hexan, wäscht zweimal und trocknet kurz bei 0°C . Die so erhaltenen Addukte sind extrem wasserempfindlich.

Ausbeuten: $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ 3a : 0.22 g (70 %)
 $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WFBF}_3$ 4a : 0.29 g (88 %)



Allgemeine Arbeitsvorschrift ⁴⁴⁾

Ca. 0.9 mmol Trityltetrafluoroborat $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ werden in ca. 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf ca. -30°C abgekühlt. Man bereitet stöchiometrische Mengen von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L})\text{H}$ (L = CO, PET_3 , PMe_3) vor und gibt sie dann spatelweise zur stark gelb gefärbten Trityllösung, wobei man jeweils einige Minuten wartet. Der "Titrationsendpunkt" ist erreicht:

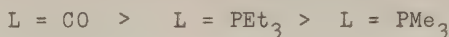
-wenn ein Farbwechsel von rot nach violett auftritt,

-wenn die für Ph_3C^+ charakteristische Bande bei 1355 cm^{-1}

in CH_2Cl_2 -Lösung verschwindet.

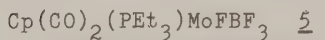
Anschließend werden die Produkte bei ca. -40°C mit Hexan gefällt und bei -10°C zwei Mal mit Hexan gewaschen und 3 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Sollen die Verbindungen für weitere Substitutionsreaktionen eingesetzt werden, so genügt kurzes Trocknen.

Die Reaktionszeiten nehmen in folgender Reihenfolge ab:

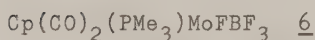


Ausbeuten: ca. 90%

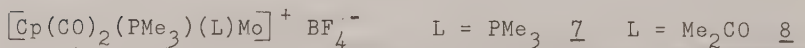
Da diese Komplexe sehr wasserempfindlich sind, ist es schwierig richtige Analysen zu erhalten.



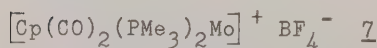
$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{MoO}_2\text{P}$	Ber. C	37.00	H	4.78
(422.0)	Gef. C	38.24	H	5.86



$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BF}_4\text{MoO}_2\text{P}$	Ber. C	31.61	H	3.72
(379.9)	Gef. C	31.87	H	4.56



0.32 g (0.85 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{MoFBF}_3$ 6 werden frisch hergestellt, mit Hexan ausgefällt und gewaschen. Nach kurzem Trocknen wird 6 erneut in ca. 15 ml CH_2Cl_2 gelöst.

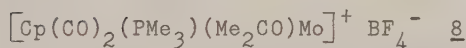


Man gibt bei -50°C zur gut gerührten Lösung von 6 stöchiometrische Mengen PMe_3 (0.06 g, 0.85 mmol) hinzu (keinen

Überschuß! freies PMe_3 ist giftig und übelriechend; zur Vermeidung von Geruchsbelästigung wird PMe_3 in einem Schlenkrohr abgekühlt und dann erst entnommen; in gut ziehendem Abzug arbeiten!). Man läßt bis auf -20°C auftauen und fällt anschließend aus der roten Lösung mit Hexan ein Öl, das durch erneutes Umfällen ein rötliches Pulver ergibt.

Ausbeute: 0.32 g (83%)

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{MoO}_2\text{P}_2$	Ber. C	34.24	H	5.08
(456.0)	Gef. C	32.32	H	5.03



Man versetzt 6 bei -45°C mit einem Überschuß von absolutem Aceton (2.5 ml, 34 mmol). Nach weiteren 2 h fällt man mit Hexan einen orangefarbenen, feinkristallinen Niederschlag, der einige Male gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

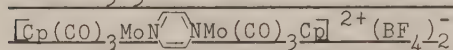
$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{MoO}_3\text{P}$	Ber. C	35.64	H	4.60
(438.0)	Gef. C	34.21	H	4.98

Der Versuch, die cis-trans-Isomeren chromatographisch zu trennen, führt zur Zersetzung des Komplexes.

4.2. Darstellung der Verbindungen 9 - 13 aus Kapitel III

Allgemeine Arbeitsvorschrift für 9-13: $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{NL})]^+\text{BF}_4^-$

NL = NC_5H_5 , Imidazol, Pyrazol, Pyrimidin und



$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ 3 wird für alle Umsetzungen frisch dargestellt (siehe S. 115) und kurz im HV getrocknet. Anschließend wird das "Kation" 3 bei -25°C erneut in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und der entsprechende Heterozyklus in stöchiometrischer Menge zugesetzt.

$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ 3	Heterozyklus	
0.23 g (0.68 mmol)	Pyridin	0.06 ml (0.68 mmol)
0.24 g (0.72 mmol)	Imidazol	0.05 g (0.72 mmol)
0.30 g (0.91 mmol)	Pyrazol	0.06 g (0.91 mmol)
0.29 g (0.88 mmol)	Pyrimidin	0.06 ml (0.88 mmol)
0.49 g (1.47 mmol)	Pyrazin	0.06 g (0.74 ml)

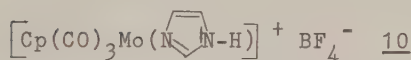
Nach 1-2 h Reaktionszeit mit gleichzeitigem Auftauen der Lösung fällt man das Produkt mit Hexan aus. Mit NL = Pyrimidin (Verbindung 12) wird ein Niederschlag erhalten, den man abtrennt und verwirft. Man wäscht nach der Fällung mehrere Male mit Hexan und trocknet im HV. Für 12 ist eine zweite Umfällung nötig, um ein analysenreines Produkt zu erhalten. Pyrazin setzt man im Molverhältnis von 2:1 (Kation:Ligand) ein. Bereits nach 10 min. fällt eine orangefarbene Substanz aus, die zur weiteren Reinigung nochmals umgefällt wird.

Alle Salze sind orangefarbene Pulver und kurzzeitig an der Luft stabil. Unter Argon bei ca. -10°C kann man sie ohne Veränderung längere Zeit lagern.

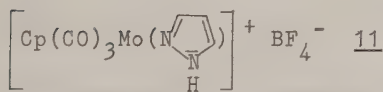
Ausbeuten: ca. 60 - 70 %



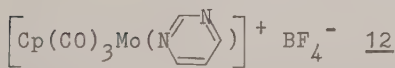
$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BF}_4\text{MoNO}_3$	Ber.	C	38.00	H	2.45	N	3.41
(410.9)	Gef.	C	37.53	H	3.09	N	3.49



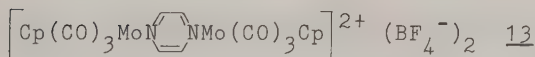
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BF}_4\text{MoN}_2\text{O}_3$	Ber.	C	33.03	H	2.27	N	7.00
(400.0)	Gef.	C	32.81	H	2.60	N	7.36
	C	33.33	H	2.87	N	7.07	



$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BF}_4\text{MoN}_2\text{O}_3$	Ber.	C	33.03	H	2.27	N	7.00
(400.0)	Gef.	C	32.80	H	2.59	N	7.30

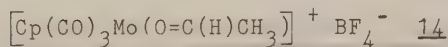


$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BF}_4\text{MoN}_2\text{O}_3$	Ber.	C	34.99	H	2.20	N	6.80
(412.0)	Gef.	C	36.40	H	2.77	N	6.50



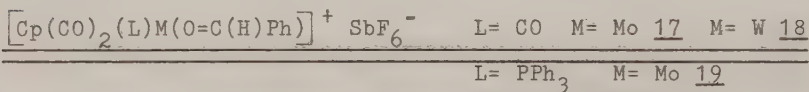
$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{F}_8\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_6$	Ber.	C	32.30	H	1.90	N	3.77
(743.8)	Gef.	C	32.87	H	2.60	N	3.67

4.3. Darstellung der Verbindungen 14 - 19 aus Kapitel IV

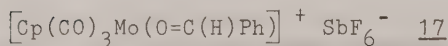


Zu 0.3 g (0.9 mmol) frisch bereitetem $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoBF}_3$ 2 (S. 115) werden bei -60°C stöchiometrische Mengen $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{O}$ (0.05 ml, 0.9 mmol) unter Rühren zugespritzt. Während einiger Stunden erreicht man -20°C , fällt mit Hexan ein orangefarbenes Pulver, das bei 0°C längere Zeit im Hochvakuum getrocknet wird.

14 wurde IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert, jedoch nicht analysenrein erhalten.



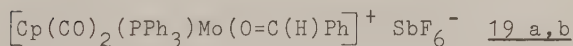
Die Komplexe 17-19 geben bei längerer Lagerung, auch im festen Zustand bei -10°C , sowie in Lösung allmählich Benzaldehyd ab. Sie enthalten trotz mehrmaligem Waschen mit Et_2O ein Mol CH_2Cl_2 .



0.41 g (1.65 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoH}$ (frisch sublimiert) werden in ca. 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -45°C mit 0.6 g (1.76 mmol) $\text{PhCO}^+ \text{SbF}_6^-$ versetzt. Innerhalb 2 Stunden taut man auf -30°C auf, frittet von ungelösten Bestandteilen ab und fällt mit Hexan eine rotbraune Substanz. Anschließend wäscht man mehrere Male mit Et_2O und trocknet bei ca. 0°C .



0.33 g (0.99 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WH}$ (frisch sublimiert) werden bei -65°C in ca. 25 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 0.39 g (1.14 mmol) $\text{PhCO}^+\text{SbF}_6^-$ versetzt. Innerhalb von 3.5 h taut man auf -30°C auf, frittet von ungelösten Bestandteilen ab und erhält durch Fällen mit Hexan ein leuchtend orangefarbenes Pulver. Dieses wird solange mit kleinen Portionen Et_2O gewaschen, bis die Et_2O -Phase ihre leicht gelbe Farbe verloren hat.



0.36 g (0.74 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{MoH}$ werden in 30 ml CH_2Cl_2 bei -30°C gelöst und innerhalb 3 h mit der stöchiometrischen Menge $\text{PhCO}^+\text{SbF}_6^-$ (0.74 mmol, 0.25 g) unter Rühren auf -20°C aufgetaut. Nach Abfritten wird aus der Lösung ein braunes Pulver gefällt, das mehrere Male mit Et_2O und Hexan gewaschen wird.

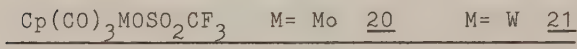
Ausbeute: 0.52 g (77%)

Analysen der Verbindungen 17-19

<u>17</u>	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{MoO}_4\text{Sb}$ (671.9)	Ber.	C	28.60	H	1.95
		Gef.	C	27.68	H	1.89
<u>18</u>	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{O}_4\text{SbW}$ (759.8)	Ber.	C	25.29	H	1.72
		Gef.	C	25.10	H	1.61
<u>19</u>	$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{MoO}_3\text{PSb}$ (906.1)	Ber.	C	43.74	H	3.11
		Gef.	C	43.28	H	3.43

4.4. Darstellung der Verbindungen 20 - 33 aus Kapitel V und VI

Die Analysenwerte von 20-33 sind in Tabelle 33 zusammengestellt!



Zur gelben CH_2Cl_2 -Lösung von 0.38 g (1.46 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{CH}_3$ bzw. 0.29 g (0.83 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{CH}_3$ werden bei RT stöchiometrische Mengen von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (M= Mo: 0.13 ml, 1.46 mmol; M= W: 0.07 ml, 0.83 mmol) unter Rühren zugespritzt. Sofort erfolgt unter Gasentwicklung eine Rotviolettfärbung der Lösung. Nach 30-60 min. wird bis zur Trockene eingeengt. Enthält die Rohsubstanz noch Ausgangsverbindung kann diese unter Verwendung eines mit Trockeneis gefüllten Kühlfingers im Hochvakuum heraussublimiert werden, allerdings unter Ausbeuteverlust, weil auch 20 und 21 teilweise sublimieren.

Ausbeuten: $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoOSO}_2\text{CF}_3$ 20: 0.42 g (73%)

$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WOSO}_2\text{CF}_3$ 21: 0.38 g (94%)

Alternative Aufarbeitung:

Man kühlt die rotgefärbten CH_2Cl_2 -Lösungen auf -25°C ab, fällt die Produkte mit Hexan und wäscht sie mit Hexan. Sind Spuren von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ enthalten (weiße Festsubstanz), so können diese durch Sublimation bei RT (Ölpumpenvakuum) an einem Kühlfinger entfernt werden. Die Ausbeuten sind jedoch geringer als nach dem obigen Verfahren.

20 und 21 sind rotviolett.

$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	M= Mo <u>22</u>	M= W <u>23</u>
$(\text{CO})_5\text{MOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	M= Re <u>24</u>	M= Mn <u>25</u>

Die wachsige Säure $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{H}$ (frisch sublimiert) wird in 30 bis 35 ml CH_2Cl_2 vorgelegt und die Methylverbindungen $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M-CH}_3$ (M= Mo,W) und $(\text{CO})_5\text{M-CH}_3$ (M= Re, Mn) in geringem Unterschub hinzugefügt.

$\text{L}_n\text{L}_m\text{M-CH}_3$		$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{H}$
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-CH}_3$	0.22 g (0.86 mmol)	0.35 g (0.87 mmol)
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-CH}_3$	0.34 g (0.99 mmol)	0.41 g (1.01 mmol)
$(\text{CO})_5\text{Re-CH}_3$	0.17 g (0.5 mmol)	0.20 g (0.5 mmol)
$(\text{CO})_5\text{Mn-CH}_3$	0.22 g (1.07 mmol)	0.43 g (1.08 mmol)

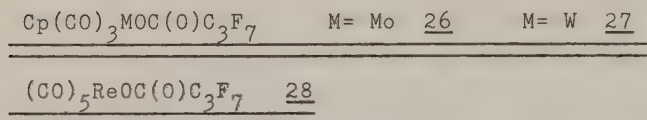
Nach eintägigem Rühren bei RT werden die ungelösten Rückstände abzentrifugiert und die Lösungen folgendermaßen weiterverarbeitet:

Für M= Re 24 und M= Mn 25 werden sie total eingeeengt; die Produkte werden im Hochvakuum gut getrocknet.

Im Falle von M= Mo 22 und M= W 23 werden die Lösungen auf ca. 15 ml eingeeengt, auf -68°C abgekühlt; die Produkte wurden bei dieser Temperatur mit Hexan ausgefällt, mehrmals mit Hexan gewaschen und getrocknet. (Bei RT sind 22 und 23 sehr gut in Hexan löslich!).

Nr.	Verbindung	Farbe	Ausbeute
<u>22</u>	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	erdbeerrot	0.39 g (70%)
<u>23</u>	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	orangerot	0.48 g (66%)
<u>24</u>	$(\text{CO})_5\text{ReOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	farblos	0.29 g (79%)
<u>25</u>	$(\text{CO})_5\text{MnOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	gelb	0.14 g (22%)

Die Mo- und W-Verbindungen 22 und 23 färben sich bei längerer Lagerung unter Argon oder in Lösung blauviolett bis blauschwarz, obwohl ihre ^1H -NMR-Signale keine Zersetzung anzeigen. Die Substanzen sind, wie $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{H}$, hygroskopisch und bilden Hydrate.

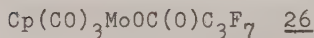


Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die Methylverbindungen werden in 20 - 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit stöchiometrischen Mengen flüssiger Heptafluorbuttersäure versetzt (Vorsicht! $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{H}$ riecht auch in kleinen Mengen unangenehm; im Abzug arbeiten!).

Methylverbindungen		$\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{H}$	
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{CH}_3$	0.3 g (1.15 mmol)	0.15 ml	(1.15 mmol)
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{CH}_3$	0.37 g (1.05 mmol)	0.14 ml	(1.05 mmol)
$(\text{CO})_5\text{Re}-\text{CH}_3$	0.34 g (0.98 mmol)	0.13 ml	(0.99 mmol)

Weitere Aufarbeitung:



Nach eintägigem Rühren bei RT wird die rote Lösung eingeeengt, da eine Fällung mit Hexan erfolglos ist. Mit einem Lösungsmittelgemisch aus Et_2O / Hexan erhält man bei -20°C ein orangefarbenes Pulver, das mit wenig Hexan gewaschen und getrocknet wird (26 ist gut in Hexan löslich!).

Ausbeute: 0.48 g (92%)

$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WOC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$ 27

Nach dreitägigem Rühren bei RT wird die tiefrote Lösung eingengt. Bei -20°C extrahiert man das rote Öl mit Et_2O (Rückstände werden verworfen), die orangefarbene Et_2O -Lösung wird total eingengt und mit wenig Hexan zweimal gewaschen. Man erhält ein orangefarbenes Pulver.

26 und 27 färben sich bei längerer Lagerung unter Argon rasch dunkelbraun!

$(\text{CO})_5\text{ReOC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$ 28

Nach 1.5 tägigem Rühren engt man die Lösung bis zur Trockenen ein. Bei einer Wasserbadtemperatur von $50 - 60^\circ\text{C}$ und statischem Ölpumpenvakuum sublimieren farblose Nadeln.

Ausbeute: 0.06 g (11%) (Sublimat)

$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ 29

0.42 g (1.6 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{CH}_3$ werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 0.66 g fester $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ (1.6 mmol) versetzt und 4 d bei RT gerührt. Die rote Lösung wird von unlöslichen Rückständen abgefrittet und total eingengt.

In einer zweimaligen "Chromatographie" (ausgeheiztes Kieselgel, 10-15 cm Säulenhöhe, Laufmittel CH_2Cl_2) wandert eine gelbe Phase ($\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{CH}_3$) dem orangefarbenen Produkt voraus. Nach Einengen des Eluats erhält man ein orangerotes Öl, das mit wenig Hexan bei -30°C zur Kristallisation gebracht werden kann. Anschließend wird 5 h im Hochvakuum getrocknet. Bei RT erhält man erneut ein Öl.

$(\text{CO})_5\text{ReOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ 31

0.23 g (0.66 mmol) $(\text{CO})_5\text{Re-CH}_3$ werden in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.27 g (0.66 mmol) fester $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ versetzt. Nach 2 tägigem Rühren bei RT wird die klare Lösung bis zur Trockene eingeeengt. Das farblose Rohprodukt sublimiert bei 70°C Ölbadtemperatur im Hochvakuum als farblose kristalline Substanz.

Alternative Herstellung:

0.29 g (0.71 mmol) $(\text{CO})_5\text{ReBr}$ werden mit 0.37 g (0.71 mmol) $\text{Ag}^+\text{-O}_2\text{CC}_7\text{F}_{15}$ in ca. 30 ml CH_2Cl_2 suspendiert und über Nacht gerührt. Nach Abfritten wird die Lösung eingeeengt (starkes Schäumen) und das Produkt im Hochvakuum sublimiert.

Ausbeute: 0.06 g (12%)

$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2^-\text{Ag}^+$ 31 A

$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ (z. B. 3.31 g, 8 mmol) werden in 250 ml destilliertem Wasser vorgelegt und Ag_2CO_3 (4.71 g, 7.08 mmol) im Überschuß dazugegeben. Während zwei Tagen wird das heterogene Gemisch stark gerührt und auf $50 - 60^\circ\text{C}$ erwärmt (Lichtausschluß!). Anschließend wird die Reaktionslösung zweimal mit 100 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden zweimal mit 50 ml destilliertem Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach einigen Stunden wird filtriert und der Ether abrotiert. Nach zweitägigem Trocknen über P_2O_5 im statischen Hochvakuum erhält man ein farbloses bis bräunlich gefärbtes schillerndes Pulver.

Ausbeute: 3.48 g (84%) (bezogen auf $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$)

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ 32

0.30 g (0.82 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}$ werden in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 1.07 g (2.05 mmol) festem $\text{Ag}^+ \text{ } ^-\text{O}_2\text{CC}_7\text{F}_{15}$ versetzt. Unter Lichtausschluß (Aluminiumfolie) wird 1 Tag bei RT gerührt. Nun wird die Lösung bis auf einige Milliliter eingeeengt und auf eine Säule (Laufmittel: CH_2Cl_2 ; l= 10 cm; Kieselgel) übertragen. Am schnellsten wandert nicht umgesetztes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}$ (braun), das als erste Substanz die Säule verläßt. Anschließend folgt eine leuchtend orange/gefärbte Bande, die aufgefangen und eingeeengt wird. Nicht umgesetztes Silbersalz bzw. gebildetes AgI werden auf dem Kieselgel festgehalten. Das orangefarbene Produkt wird mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.27 g (56%)

$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ 33

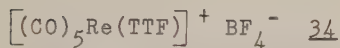
1.11 g (2.25 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ werden mit 1.17 g (2.25 mmol) $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2^- \text{Ag}^+$ in 30 ml CH_2Cl_2 suspendiert und unter Lichtausschluß 1.5 Tage bei RT gerührt. Die Reaktionslösung läßt man über eine Fritte, 5 cm hoch gefüllt mit ausgeheiztem Kieselgel 60, laufen und wäscht dreimal mit CH_2Cl_2 nach. Die vereinigten gelblich gefärbten Eluate werden eingeeengt. Das so erhaltene Öl wird im Hochvakuum gut getrocknet. Die Verbindung ist farblos. Sie färbt sich am Licht langsam dunkel.

Tabelle 33: Analysen der Sulfonato- und Carboxylat-

Komplexe 20 - 33

Nr.	Summenformel	Molmasse	Berechnet		Gefunden	
			<u>C</u>	<u>H</u>	<u>C</u>	<u>H</u>
<u>20</u>	$C_9H_5F_3MoO_6S$	394.1	27.42	1.28	25.93	1.67
					27.56	1.58
<u>21</u>	$C_9H_5F_3O_6SW$	482.0	22.42	1.05	22.88	1.46
					23.23	1.33
<u>22</u>	$C_{14}H_5F_{13}MoO_6S$	644.2	26.10	0.78	25.21	0.63
<u>23</u>	$C_{14}H_5F_{13}O_6SW$	732.1	22.97	0.69	22.59	0.94
<u>24</u>	$C_{11}F_{13}O_8ReS$	725.4	18.21	0.00	18.26	0.37
<u>25</u>	$C_{11}F_{13}MnO_8S$	594.1	22.42	0.00		
	$C_{11}HF_{13}MnO_{8.5}S$	603.1	21.91	0.17	21.20	0.19
<u>26</u>	$C_{12}H_5F_7MoO_5$	458.1	31.46	1.10	30.83	1.22
<u>27</u>	$C_{12}H_5F_7O_5W$	546.0	26.40	0.92	25.73	1.06
<u>28</u>	$C_9F_7O_7Re$	539.3	20.04	0.00	19.48	0.08
<u>29</u>	$C_{16}H_5F_{15}MoO_5$	658.1	29.20	0.77	28.89	0.88
<u>31</u>	$C_{13}F_{15}O_7Re$	739.3	21.12	0.00	20.95	0.16
					20.92	0.20
<u>31A</u>	$C_8AgF_{15}O_2$	520.9	18.45	0.00	18.26	0.21
					17.58	0.12
<u>32</u>	$C_{15}H_5F_{15}FeO_4$	590.0	30.53	0.85	30.10	1.16
<u>33</u>	$C_{26}H_{15}AuF_{15}O_2P$	872.3	35.80	1.73	36.48	2.20

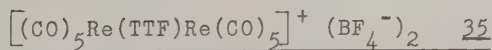
4.5. Darstellung der Verbindungen 34 und 35 aus Kapitel VII



0.23 g (0.56 mmol) $(CO)_5ReBF_3$, in 15 ml CH_2Cl_2 , suspendiert, werden auf $-25^\circ C$ abgekühlt. Man setzt 0.11 g (0.54 mmol) festes TTF unter Rühren zu und taut die Lösung innerhalb 20 min. auf. Nach weiterem zweistündigen Rühren bei RT wird der ockergelbe Niederschlag durch Zentrifugieren von der überstehenden Lösung abgetrennt, zunächst mit 5 ml CH_2Cl_2 , dann viermal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.19 g (57%)

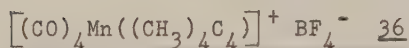
$C_{12}H_6BCl_2F_4O_5ReS_4$	Ber.	C	20.52	H	0.86	S	18.26
(702.3)	Gef.	C	20.28	H	0.76	S	17.88
		C	20.14	H	0.75		



Zu 0.36 g (0.86 mmol) $(CO)_5ReBF_3$, die in 15 ml CH_2Cl_2 suspendiert sind, gibt man bei RT 0.1 g (0.47 mmol) TTF. Nach 3 d Rühren wird die gelbrote CH_2Cl_2 -Lösung vom ockergelben Niederschlag abdekantiert, dieser zweimal mit wenig CH_2Cl_2 , anschließend mit 5 ml Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$C_{16}H_4B_2F_8O_{10}Re_2S_4$	Ber.	C	18.65	H	0.39	S	12.44
(1030.5)	Gef.	C	18.04	H	0.50	S	12.59

4.6. Darstellung der Verbindungen 36 - 40 aus Kapitel VIII



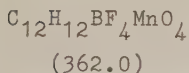
1.15 g (4.08 mmol) $(CO)_5MnFBF_3$ werden unter trockener Argon-atmosphäre in 35 ml CH_2Cl_2 suspendiert, dann werden 1.2 ml (15 mmol) 2-Butin zugegeben, anschließend rührt man bei 10 bis 20° C 3 - 4 d. Von unlöslichen Rückständen wird abzentrifugiert und die braune Lösung auf etwa 1/3 des Volumens eingengt. Nach Zutropfen von 20 ml Diethylether fällt aus der Lösung ein Niederschlag aus, der abzentrifugiert, mit Ether gewaschen und mindestens noch einmal in CH_2Cl_2 (ca. 7-10 ml) gelöst wird. Zu der klaren Lösung wird Ether zugetropft, der blaßgelbe Niederschlag abzentrifugiert und im Hochvakuum getrocknet.

In dem im Vakuum abgezogenen Lösungsmittel der Reaktionsmischung kann man überschüssiges 2-Butin unverändert nachweisen.

Läßt man eine konzentrierte Lösung von 36 in CD_2Cl_2 in einem mit einem Gummistopfen verschlossenen NMR-Rohr stehen, so dampft ein Teil des CD_2Cl_2 im Laufe einiger Tage ab. In der übersättigten Lösung wachsen hellgelbe, quaderförmige Kristalle von 36, die sich an Luft langsam orangebraun färben, für eine Röntgenstrukturbestimmung jedoch nicht geeignet waren.

Massenspektrum (Varian MAT 311 A; kombinierte EI-FD-Quelle, Beschleunigungsspannung 3000 V): $m/z = 275$ ($C_4Me_4Mn(CO)_4^+$), 247 ($M^+ - CO$).

Ausbeute: 12 - 22 %



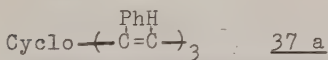
Ber. C 39.82 H 3.34

Gef. C 39.24 H 3.82

Polymerisation von Phenylacetylen: Darstellung von 37 a,b

0.31 g (0.75 mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ werden in 15 ml CH_2Cl_2 suspendiert und bei RT unter Rühren mit 1.8 ml (16.4 mmol) Phenylacetylen versetzt. Nach 3 d Rühren trennt man die ungelösten Bestandteile $((\text{CO})_5\text{ReFBF}_3, (\text{CO})_5\text{Re}(\text{OHBF}_3), [(\text{CO})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+\text{BF}_4^-)$ durch Zentrifugieren ab und engt die so erhaltene schwarze Lösung bis zur Trockene ein. Den schwarzen Rückstand extrahiert man siebenmal mit je 10 ml Hexan. Einengen der vereinigten Hexanlösungen liefert ein gelbes Pulver 37a.

Ausbeute: 0.32 g (19%)

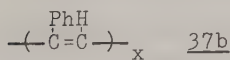


Ber. C 94.12 H 5.88



Gef. C 92.34 H 6.21

Führt man die analoge Reaktion mit $(\text{CO})_5\text{MnFBF}_3$ durch, so erhält man ein mit einer metallorganischen Carbonyl-Verbindung stärker verunreinigtes Pulver, das vermutlich aus verschiedenen Oligomeren besteht.



Ber. C 94.12 H 5.88



Gef. C 90.11 H 5.79

$(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ 38

Eine Suspension von 0.30 g (0.73 mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ in 15 ml CH_2Cl_2 wird unter Rühren mit 0.15 g (0.74 mmol) farblosem, flüssigem $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ versetzt. Sofort entsteht eine klare orangebraune Lösung. Nach 30 min Rühren wird mit 20 ml Hexan ein braunes Öl gefällt, das nach dem Zentrifugieren abgetrennt wird. Die gelblich gefärbte, überstehende Lösung wird im Vakuum eingeengt. Der luftstabile, leichtflüchtige Komplex sublimiert bei ca. 40 - 50° C im Hochvakuum in farblosen Kristallen.

Ausbeute: 0.05 g (19%) (sublimiertes Produkt)

$\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5\text{Re}$
(365.3)

Ber. C 26.30 H 0.83
Gef. C 26.12 H 0.74

$[(\text{CO})_5\text{Re}(\mu-\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})\text{Re}(\text{CO})_5]^+ \text{BF}_4^-$ 39

1.6 g (3.87 mmol) $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ werden in ca. 40 ml CH_2Cl_2 suspendiert, bei 0-5° C mit 2 ml (14.15 mmol) $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ versetzt und 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Entfernen des Kühlbads und weiterem einstündigen Rühren hat die Lösung eine zitronengelbe Färbung angenommen (π -gebundenes $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$?), die sich über orangegelb nach schwarz verfärbt. Zu diesem Zeitpunkt entweicht ein weißer Nebel aus der Reaktionslösung (Me_3SiF). Nach 1.5 d wird die überstehende schwarze Lösung, in der überschüssiges $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ aufgrund von Geruch und charakteristischer $\nu(\text{CH})$ -Absorptionsbande nachgewiesen werden kann, abdekantiert. Der helle

Niederschlag wird einige Male mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Eigenschaften: graues Pulver, mäßig löslich in CH_2Cl_2 , unlöslich in Hexan; unter Zersetzung löslich in Aceton (ein schwarzer Niederschlag fällt aus), kurzfristig unzersetzt löslich in Nitromethan.

Ausbeute: ca. 0.6 g (40%)

$\text{C}_{12}\text{HBF}_4\text{O}_{10}\text{Re}_2$
(764.3)

Ber. C 18.86 H 0.13

Gef. C 19.25 H 0.31

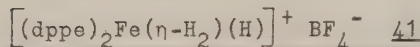
C 19.31 H 0.44

$(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{CO})_5$ 40

Eine Probe von $[(\text{CO})_5\text{Re}(\mu-\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})\text{Re}(\text{CO})_5]^+\text{BF}_4^-$ wird bei -10°C in THF suspendiert und mit einigen Spatelspitzen Na^+OEt^- versetzt. Eine schlagartige Reaktion zeigt sich durch Aufklären der Lösung an. Nach Einengen wird das Produkt mit mindestens fünf Portionen (10 - 15 ml) CH_2Cl_2 extrahiert (in Cyclohexan wenig löslich). Erneutes Einengen der Extrakte liefert ein weißes Pulver, das zur weiteren Reinigung sublimiert werden kann.

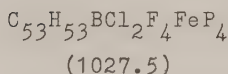
Läßt man konzentrierte Lösungen von 40 in CH_2Cl_2 oder CD_2Cl_2 in mit Gummistopfen verschlossenen Gefäßen stehen, so dampft ein Teil des Lösungsmittels im Laufe einiger Tage ab und es wachsen durchsichtige Kristalle. Sie verwittern durch Freisetzen von Lösungsmittel sehr schnell und waren daher für eine Röntgenstrukturanalyse ungeeignet. Kristallisation aus 1.1.2.2.-Tetrachlorethan führte bisher nicht zum Erfolg. 40 wurde massenspektroskopisch identifiziert (Tab. 29a, S.99).

4.7. Darstellung der Verbindungen aus Kapitel IX und X



0.28 g (0.27 mmol) cis-(dppe)₂FeH₂·Toluol, in 15 ml CH₂Cl₂ suspendiert, werden auf -50° C abgekühlt. Nach Zugabe stöchiometrischer Mengen HBF₄·OEt₂ (0.27 mmol, 0.04 ml) erhält man sofort eine klare, gelbe Lösung, aus der bei Hexanzugabe ein gelber, flockiger Niederschlag ausfällt, der einige Male mit Hexan gewaschen und getrocknet wird. Er enthält ein Mol CH₂Cl₂.

Ausbeute: 0.27 g (97%)



Ber. C 91.96 H 5.20

Gef. C 61.49 H 5.20



0.3 g bzw. 0.25 g (1.2 mmol bzw. 1 mmol) Cp₂TiCl₂ (rot), die in ca. 15 ml CH₂Cl₂ bei -20° C oder -30° C gelöst wurden, versetzt man unter Rühren mit äquivalenten Mengen von frisch sublimiertem AlCl₃ (0.16 g, 1.2 mmol bzw. 0.15 g, 1.1 mmol). Bereits nach 10 min Rühren verfärbt sich die Lösung grün. Nach weiteren 1.5 h fällt man mit Hexan ein Produkt, das nach zweimaligem Waschen bei -10° C getrocknet wird.

42 A ist sehr hydrolyseempfindlich, wobei sofort rotes Cp₂TiCl₂ zurückgebildet wird.

Ausbeute: quantitativ

$C_{10}H_{10}AlCl_5Ti$
(382.3)

Ber. C 31.41 H 2.64

Gef. C 31.54 H 3.69

$Cp_2TiCl_2 \cdot AlCl_3$ 42 B

Aus äquivalenten Mengen Cp_2TiCl_2 und $AlCl_3$ in CH_2Cl_2 erhält man eine grüne Reaktionslösung von " $Cp_2TiCl_2 \cdot AlCl_3$ ". Diese wird über eine Brücke mit einem Schlenkkolben (Pentan gefüllt) verbunden, sehr leicht evakuiert und der Kristallisation überlassen. Nach 2-4 Wochen haben sich dunkelgrüne Kristalle von " $Cp_2TiCl_2 \cdot AlCl_3$ " 42 B neben einem braunen Pulver gebildet. Diese sind für eine Röntgenstrukturanalyse wegen Zwillingsbildung ungeeignet.

Molmasse-Bestimmung

(osmometrisch in $CHCl_3$): 401.8 g/mol; 389.5 g/mol

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) F.A.Cotton, G.Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim (1982), 4.Auflage
a) Kapitel 30, S. 1287 b) S. 676 c) S. 124
d) S. 1310 ff und dort zitierte Literatur
- 2) K.F.Purcell, J.C.Kotz, Inorganic Chemistry, W.B.Saunders Company, Philadelphia, London, Toronto, Saunders Golden Sunburst Series, S. 973
- 3) a) F.N.Tebbe, G.W.Parshall, G.S.Reddy, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 3611 ; b) U.Klabunde, F.N.Tebbe, G.W.Parshall and R.L.Harlow, J. Mol. Catal., 8 (1980) 37
- 4) I.-P.Lorenz, J.Messelhäuser, W.Hiller und K.Haug, Angew. Chem., 97 (1985) 234
- 5) W.A.Herrmann, H.J.Kneuper und E.Herdtwack, Angew. Chem., 97 (1985) 1060
- 6) H. van der Heijden, A.G.Orpen and P.Pasman, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1985) 1576
- 7) G.J.Kubas, R.R.Ryan, B.I.Swanson, P.J.Vergamini, H.J. Wasserman, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 451
- 8) a) R.K.Upmacis, G.E.Gadd, M.Poliakoff, M.B.Simpson, J.J. Turner, R.Whyman and A.F.Simpson, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1985) 27
b) S.P.Church, F.-W.Grevells, H.Hermann and K.Schaffner, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1985) 30
c) R.L.Sweany, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 2374
d) R.L.Sweany, Organometallics, 5 (1986) 387
- 9) R.H.Crabbtree, M.Lavin, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1985) a) 794 b) 1661
- 10) a) Jahresrückblick 1983 in Nachr. Chem. Techn. Lab., 32 (1984) 100 und dort zitierte Literatur
b) Jahresrückblick 1984 in Nachr. Chem. Techn. Lab., 33 (1985) 106 und dort zitierte Literatur
- 11) M.R.Rosenthal, J. Chem. Educ., 50 (1973) 331
- 12) a) F.L.Wimmer, M.R.Snow, Aust. J. Chem., 31 (1978) 267
b) E.Horn, M.Snow, Aust. J. Chem., 33 (1980) 2369

- 12) c) M.R.Snow, F.L.Wimmer, Inorg. Chim. Acta, 44 (1980) L189
- 13) R.Usón, V.Riera, J.Gimeno, M.Laguna and M.P.Gamasa,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1979) 996
- 14) N.M.N.Gowda, S.B.Naikar, G.K.N.Reddy, Adv. Inorg. Chem.
Radiochem., 28 (1984) 255
- 15) M.Oltmanns, R.Mews, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 1324
- 16) W.Beck, K.Schlöter, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1214
- 17) B.M.Mattson and W.A.G.Graham, Inorg. Chem., 20 (1981) 3186
- 18) K.Raab, B.Olgemüller, K.Schlöter, W.Beck, J. Organomet.
Chem., 214 (1981) 81
- 19) K.Schlöter, W.Beck, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 985
- 20) a) E.O.Fischer, F.Gammel, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 1183
b) K.Richter, E.O.Fischer, C.G.Kreiter, J. Organomet.
Chem., 122 (1976) 187
c) E.O.Fischer, S.Walz, A.Ruhs und F.R.Kreissl, Chem.
Ber., 111 (1978) 2765
- 21) L.S.Stuhl, E.L.Muetterties, Inorg. Chem., 17 (1978) 2148
A.C.Sievert, E.L.Muetterties, Inorg. Chem., 20 (1981) 489
- 22) S.Komiya, J.C.Huffman und J.K.Kochi, Inorg. Chem., 16
(1977) 2138
- 23) O.P.Anderson und A.B.Packard, Inorg. Chem., 18 (1979) 1129
- 24) M.B.Humphrey, W.M.Lamanna, M.Brookhart and G.R.Husk,
Inorg. Chem., 22 (1983) 3355
- 25) W.C.Trogler, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 6459
- 26) D.Strope and D.F.Shriver, Inorg. Chem., 13 (1974) 2652
- 27) B.Olgemüller, H.Bauer, H.Löbermann, U.Nagel und W.Beck,
Chem. Ber., 115 (1982) 2271
- 28) S.H.Strauss, K.D.Abney, K.M.Long, O.P.Anderson,
Inorg. Chem., 23 (1984) 1994
- 29) R.Mews und O.Glemser, J. Chem. Soc. Chem. Commun.,
(1973) 823
- 30) R.Mews und O.Glemser, Z. Naturforsch. B, 28 (1973) 362
- 31) a) R.G.Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 3533
b) R.G.Parr, R.G.Pearson, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 7512
- 32) C.Eaborn, N.Farell, J.L.Murphy und A.Pidcock, J. Chem.
Soc. Dalton Trans., (1976) 58

- 33) D.M.Blake, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1974) 815
- 34) S.P.Mallela and F. Aubke, Inorg. Chem., 24 (1985) 2969
- 35) R. Mews and G. Hartmann, Chem. Ber., 119 (1986) 374
- 36) J. Heidrich, persönliche Mitteilung
- 37) U.Thewalt und W.Lasser, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1501
- 38) G.Doyle and R.S.Tobias, Inorg. Chem., 6 (1967) 1111
- 39) E.O.Fischer, K.Fichtel, Chem. Ber., 94 (1961) 1200
- 40) W.Hieber, T.Kruck, Z. Naturforsch. B, 16 (1961) 709
- 41) H.C.Clark and A.Shaver, J. Coord. Chem., 4 (1975) 243
- 42) B.Olgemüller, L.Olgemüller and W.Beck, Chem. Ber., 114 (1981) 2971
- 43) P.J.Harris, S.A.R.Knox, R.J.Mc Kinney and F.G.A.Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1978) 1009
- 44) K.H.Sünkel, Dissertation, Universität München (1982)
- 45) G.Urban, Dissertation, Universität München (1984)
- 46) F.J.Regina und A.Wojcicki, Inorg. Chem., 19 (1980) 3803
- 47) W.Beck, H.Bauer, K.Raab, B.Olgemüller, K.Schlöter, K.Sünkel and G.Urban, Inorganic Syntheses, im Druck
- 48) K.Raab, U.Nagel und W.Beck, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1466
- 49) W.Hieber und G.Braun, Z. Naturforsch. B, 14 (1959) 132
W.Hieber, G.Braun und W.Beck, Chem. Ber., 93 (1960) 901
- 50) W.Hieber und G.Wagner, Liebigs Ann. Chem., 618 (1958) 24
- 51) K.Schlöter, Dissertation, Universität München (1979)
- 52) R.B.King, Organometallic Syntheses, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965 a) S. 156 b) S. 145 c) S. 147
- 53) a) K.Sünkel, H.Ernst und W.Beck, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 474
b) H.Brix und W.Beck, J. Organomet. Chem., 234 (1982) 151
c) E.O.Fischer, Inorg. Synth., 7 (1963) 136
- 54) K.Raab, Dissertation, Universität München (1984)
- 55) K.Raab, B.Olgemüller, K.Schlöter und W.Beck, J. Organomet. Chem., 214 (1981) 81
- 56) K.Schlöter, U.Nagel und W.Beck, Chem. Ber., 113 (1980) 3775
- 57) K.H.Sünkel, G.Urban und W.Beck, J. Organomet. Chem., 290 (1985) 231

- 58) a) Ch.C.Tso and A.R.Cutler, *Organometallics*, 4 (1985) 1242
b) T.C.Forschner and A.R.Cutler, *Inorganic Syntheses*, im Druck
- 59) P.Legzdins, D.T.Martin, C.R.Nurse und B.Wassink, *Organometallics*, 2 (1983) 1238
- 60) P.Kalck, R.Pince and R.Poilblanc and J.Roussel, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 445
- 61) A.Bainbridge, P.J.Craig and M.Green, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2715
- 62) J.W.Faller and A.S.Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5852
- 63) J.W.Faller, A.S.Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1550
- 64) W.D.Jones, J.M.Huggins and R.G.Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4415
- 65) H.G.Alt und M.E.Eichner, *J. Organomet. Chem.*, 212 (1981) 397
- 66) K.A.Mahmoud and A.J.Rest, H.G.Alt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 187
- 67) A.P.Gaughan jr., Z.Dori und J.A.Ibers, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1657
- 68) A.A.G.Tomlinson, M.Bonamico, G.Dessy, V.Fares, L.Scaramuzza, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 1671
- 69) a) P.B.Hitchcock, M.F.Lappert, R.G.Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 1082
b) J.Foley, D.Kennefick, D.Phelan, S. Tyagi und B. Hathaway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 2333
- 70) K.Isobe, K.Nanjo, Y.Nakamura und S.Kawaguchi, *Chem. Lett.*, (1979) 1193
- 71) K.H.Sünkel, G.Urban und W.Beck, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 187
- 72) W.H.Hersh, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4599
- 73) a) J.Sandström, *Dynamic NMR-Spectroscopy*, Academic Press, London, 1982
b) Dr.B.Wrackmeyer, persönliche Mitteilung
- 74) H.Günther, *NMR-Spektroskopie*, G.Thieme Verlag, Stuttgart, 1973

- 75) a) W.Beck, A.Melnikoff und R.Stahl, Chem. Ber., 99
(1966) 3721
b) A.R.Manning, J. Chem. Soc. A, (1967) 1984
- 76) B.Klingert und H.Werner, Chem. Ber., 116 (1983) 1450
- 77) J.R.Shapley, R.R.Schrock, J.A.Osborn, J. Am. Chem. Soc.,
91 (1969) 2816
- 78) a) S.J.Thompson, P.M.Bailey, C.White und P.M.Maitlis,
Angew. Chem., 88 (1976) 506
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 490
C.White, S.J.Thompson and P.M.Maitlis, b) J. Chem. Soc.
Dalton Trans., (1977) 1654 c) J. Organomet. Chem.,
134 (1977) 319 d) J. Organomet. Chem., 136 (1977) 87
- 79) O.W.Howarth, C.H.McAteer, P.Moore and G.E.Morris,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1984) 1171
- 80) M.A.Bennett, T.W.Matheson, G.B.Robertson, W.L.Steffen
and T.W.Turney, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1979) 32
- 81) R.D.Gillard, B.T.Heaton and M.F.Pilbrow, J. Chem. Soc. A,
(1970) 353
- 82) C.D.Wood, R.R.Schrock, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 5421
- 83) H.G.Alt und J.A.Schwärzle, J. Organomet. Chem., 162
(1978) 45
- 84) B.N.Storhoff, H.C.Lewis,jr., Coord. Chem. Rev., 23 (1977) 1
und dort zitierte Literatur
- 85) P.Gianoccaro, M.Rossi and A.Sacco, Coord. Chem. Rev.,
8 (1972) 77
- 86) a) P.M.Treichel, R.L.Shubkin, K.W.Barnett and D.Reichard,
Inorg. Chem., 5 (1966) 1177
b) P.M.Treichel, K.W.Barnett and R.L.Shubkin, J. Organo-
met. Chem., 7 (1967) 449
- 87) D.Drew, D.J.Darensbourg and M.Y.Darensbourg, Inorg. Chem.,
14 (1975) 1579
- 88) W.Sacher, persönliche Mitteilung
- 89) L.Olgemüller, Dissertation, Universität München (1985)
- 90) J.Weidlein, U.Müller und K.Dehnicke, Schwingungsfre-
quenzen I, Schwingungsspektroskopie, G.Thieme Verlag,
Stuttgart, New York, 1981

- 91) E.O.Fischer and E.Moser, J. Organomet. Chem., 2 (1964) 230
- 92) P.M.Treichel, L.D.Rosenhein, Inorg. Chem., 20 (1981) 942
- 93) G.Banditelli, A.L.Bandini and G.Minghetti and F.Bonati, Can. J. Chem., 59 (1981) 1241
- 94) C.Creutz, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 1086
- 95) E.W.Buhro, A.T.Patton, C.E.Strouse and J.A.Gladysz, F.B. Mc Cormick and M.C.Etter, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 1056
- 96) a) K.Kropp, V.Skibbe and G. Erker, C.Krüger, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 3353
b) S.Gambarotta and C.Floriani, A.Chiesi-Villa and C. Guastini, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 1690
c) S.Gambarotta and G. Floriani A.Chiesi-Villa and C. Guastini, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 2019
- 97) a) G.E.Herberich und J.Okuda, Angew. Chem., 97 (1985) 400
b) H.Berke, R.Birk, G.Huttner und L.Zsolnai, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1380
c) M.L.H.Green, G.Parkin, K.J.Moynihan and K.Prout, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1984) 1540
d) M.L.H.Green and G.Parkin, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1986) 90
- 98) S.Gambarotta, C.Floriani, A.Chiesi-Villa and C.Guastini, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 2985
- 99) K.L.Brown, G.R.Clark, C.E.L.Headford, K.Marsden, W.R. Roper, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 503
- 100) a) D.Walther, Z. Anorg. Allg. Chemie, 431 (1977) 17
b) D.Walther, J. Organomet. Chem., 190 (1980) 393
- 101) E.K.G.Schmidt und C.H.Thiel, J. Organomet. Chem., 209 (1981) 373
- 102) H.Fischer, S.Zeuner und J.Riede, Angew. Chem., 96 (1984) 707
- 103) a) J.T.Gauntlett, B.F.Taylor and M.J.Winter, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1984) 420
b) H.Adams, N.A.Bailey, J.T.Gauntlett and M.J.Winter, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1984) 1360
c) J.T.Gauntlett, B.F.Taylor and M.J.Winter, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1985) 1815

- 104) H.Brunner, J.Wachter, I.Bernal and M.Creswick,
Angew. Chem., 91 (1979) 920
- 105) T.L.Chen, T.H.Chan and A.Shaver, J. Organomet. Chem.,
268 (1984) C1
- 106) W.E.Williams und F.J.Lalor, J. Chem. Soc. Dalton Trans.,
(1973) 1329
- 107) B.Chevrier und R.Weiss, Angew. Chem., 86 (1974) 12
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 13 (1974) 1
- 108) G.A.Olah, P.R.Schleyer, Carbonium Ions, Vol. V, Wiley-
Interscience (1976), S.2072 - 2133
- 109) G.Hartmann, R.Froböse, R.Mews und G.M.Sheldrick,
Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1234
- 110) P.J.J.A.Timmermans, A.Mackor, A.L.Spek and B. Kojić-
Prodić, J. Organomet. Chem., 276 (1984) 287
- 111) U.Thewalt und H.P.Klein, Z. Krist., 153 (1980) 307
- 112) J.Nitschke, S.P.Schmidt and W.C.Trogler, Inorg. Chem.,
24 (1985) 1972
- 113) R.J.Angelici and J.W.Dunker, Inorg. Chem., 24 (1985) 2209
- 114) a) P.Legzdins, D.T.Martin, Inorg. Chem., 18 (1979) 1250
b) B.W.Hames and P.Legzdins, Organometallics, 1 (1982) 116
c) P.Legzdins and D.T.Martin, Organometallics, 2
(1983) 1785
- 115) B.Olgemüller, H.Bauer und W.Beck, J. Organomet. Chem.,
213 (1981) C 57
- 116) A.R.Siedle and R.A.Newmark, L.H.Pignolet, R.D.Howells,
J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 1510
- 117) K.H.Sünkel, K.Schlöter, W.Beck, K.Ackermann und U. Schu-
bert, J. Organomet. Chem., 241 (1983) 333
- 118) S.E.Kegley and M.Brookhart, G.R.Husk, Organometallics,
1 (1982) 760
- 119) A.R.Byington und W.E.Bull, Inorg. Chim. Acta, 21
(1977) 239 und dort zitierte Literatur
- 120) J.R.Dalziel, R.D.Klett, P.A.Yeats, F.Aubke, Can. J.
Chem., 52 (1974) 231
- 121) G.B.Deacon and R.J.Phillips, Coord. Chem. Rev., 33
(1980) 227

- 122) a) H.C.Aspinall and A.J.Deeming, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1985) 743
b) P.J.Miller, R.A.Butler and E.R.Lippincott, J. Chem. Phys., 57 (1972) 5451
- 123) R.B.King and R.N.Kapoor, J. Organomet. Chem., 15 (1968) 457
- 124) A.Davison, W.Mc Farlane, L.Pratt, G.Wilkinson, J. Chem. Soc., (1962) 3653
- 125) P.L.Watson and R.G.Bergman, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 2055
- 126) a) S.N.Anderson, C.J.Cooksey, S.G.Holton and M.D. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 2312
b) M.L.H.Green, A.G.Massey, J.T.Moelwyn-Hughes and P.L.I. Nagy, J. Organomet. Chem., 8 (1967) 511
- 127) N. de Luca, A. Wojcicki, J. Organomet. Chem., 193 (1980) 359
- 128) C.D.Garner, B. Hughes, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 17 (1975) 1
- 129) F.A.Cotton, D.J.Darensbourg, B.W.S.Kolthammer, Inorg. Chem., 20 (1981) 1287
- 130) A.L.Beauchamp, F.Belanger-Gariepy and S.Arabi, Inorg. Chem., 24 (1985) 1860
- 131) D.Lyons and G.Wilkinson, M.Thornton-Pett and M.B. Hursthouse, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1984) 695
- 132) M.Green, A.G.Orpen, I.D.Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1982) 493
- 133) H.Werner, J.Roll, K.Linse und M.L.Ziegler, Angew. Chem., 95 (1983) 1023
- 134) D.J.Nichols und A.S.Charleston, J. Chem. Soc. A , (1969) 2581
- 135) a) A.R.Siedle in "Extended Linear Chain Compounds", Editor: J.S.Miller, Plenum-Press, New York and London (1982), Band 2, Kapitel 11 und dort zitierte Literatur
b) M.F.Lappert, J. Organomet. Chem., 100 (1975) 139
- 136) A.P.Ginsberg, J.W.Koepke, J.J.Houser, K.W.West, F.J. Di Salvo, C.R.Sprinkle and R.L.Cohen, Inorg. Chem., 15 (1976) 514

- 137) A.R.Siedle, G.A.Candela, T.F.Finnegan, R.P.van Duyne, T.Cape, G.F.Kokoszka, P.M.Woyciejes and J.A.Hashmall, Inorg. Chem., 20 (1981) 2635
- 138) F. Wudl in " Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals", H.J.Keller, Ed. Plenum Press, New York, 1977, S. 233
- 139) A.R.Siedle, T.J.Kistenmacher, R.M.Metzger, Ch.-Sh. Kuo, R.P. van Duyne and T.Cape, Inorg. Chem., 19 (1980) 2048
- 140) R.Bozio, I.Zanon, A.Girlando and C.Pecile, J. Chem. Phys., 71 (1979) 2282
- 141) D.L.Reger, K.A.Belmore, Ed Mintz, P.J.Mc Elligott, Organometallics, 3 (1984) 134 und dort zitierte Lit.
- 142) K.H.Sünkel, U.Nagel und W.Beck, J. Organomet. Chem., 222 (1981) 251
- 143) A.Efraty, Chem. Rev., 77 (1977) 691
- 144) H.Berke, P.Härter, G.Huttner und L.Zsolnai, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 929
- 145) G.Wilkinson, F.G.A.Stone und E.W.Abel (Herausgeber); Comprehensive Organometallic Chemistry , Pergamon Press, Oxford (1982) a) Vol. 8 b) Vol. 3, S. 960, 1173, 1331
- 146) K.Raab und W.Beck, Chem. Ber., 117 (1984) 3169
- 147) F.Canziani, C.Allevi, L.Garlaschelli, M.C.Malatesta, A.Albinati, F.Ganazzoli, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 12 (1984) 2637
- 148) M.D.Rausch, B.H.Edwards, J.L.Atwood und R.D.Rogers, Organometallics, 1 (1982) 1567
- 149) H.P.Fritz, Adv. Organomet. Chem., 1 (1964) 258
- 150) H.Hoberg, H.J.Riegel und K.Seevogel, J. Organomet. Chem., 229 (1982) 281
- 151) a) W.Beck, A.Melnikoff und R.Stahl, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 4 (1965) 692
b) S.F.A.Kettle und I.Paul, Adv. Organomet. Chem., 10 (1972) 199
- 152) a) J.B.Wilford, A.Whitla und H.M.Powell, J. Organomet. Chem., 8 (1967) 495

- 152) b) W.A.Herrmann, W.Kalcher, H.Biersack, I.Bernal und M.Creswick, Chem. Ber., 114 (1981) 3558
- 153) R.P.Hughes, J.W.Reisch und A.L.Rheingold, Organometallics, 3 (1984) 1761
- 154) P.Härter, P.L.Pauson und S.S.Ullah, J. Organomet. Chem., 247 (1983) C 27
- 155) H.A.Brune, W.Eberius, H.P.Wolff, J. Organomet. Chem., 12 (1968) 485
- 156) D.H.Berry and R.Eisenberg, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 7181
- 157) a) H.Werner, A.Höhn, J. Organomet. Chem., 272 (1984) 105
b) J.Wolf, H.Werner, O.Serhadli, M.L.Ziegler, Angew. Chem., 95 (1983) 428, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 414
- 158) a) J.A.Connor, E.Y.Yames, J. Organomet. Chem., 297 (1985) 301
b) E.J.James, Ph.D.Thesis, Manchester University, 1984
- 159) S.J.Landon, P.M.Shulman and G.L.Geoffroy, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 6739
- 160) A.B.Antonova, N.E.Kolobova, P.V.Petrovskii, B.V.Lokshin and N.S.Obezyuk, J. Organomet. Chem., 137 (1977) 55
- 161) J.Ashley-Smith, B.F.G.Johnson and J.A.Segal, J. Organomet. Chem., 49 (1973) C 38
- 162) a) P.M.Treichel and D.A.Komar, Inorg. Chim. Acta, 42 (1980) 277
b) M.H.Chisholm and H.C.Clark, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1970) 763
- 163) R.Weinand, H. Werner, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1985) 1145
- 164) D.L.Reger, C.A.Swift, Organometallics, 3 (1984) 876
- 165) G.A.Carriedo, V.Riera, D.Miguel, A.M.Manotti Lanfredi, A.Tiripicchio, J. Organomet. Chem., 272 (1984) C 17
- 166) M.I.Bruce and R.C.Wallis, Aust. J. Chem., 32 (1979) 1471
- 167) J.M.Bellerby, M.J.Mays, J. Organomet. Chem., 117 (1976) C 21
- 168) a) F.J.G.Alonso, A.Höhn, J.Wolf, H.Otto und H.Werner, Angew. Chem., 97 (1985) 401

- 168) b) J.Silvestre and R.Hoffmann, *Helv. Chim. Acta*, 68 (1985) 1461
- 169) N.E.Kolobova, A.B.Antonova, O.M.Khitrova, M.Yu.Antipin and Yu.T.Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 69
- 170) A.Davison und P.Solar, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) C8
- 171) S.B.Samuels, S.R.Berryhill, M.Rosenblum, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) C9
- 172) A.Dobson, D.S.Moore and S.D.Robinson and M.B.Hursthouse, and L.New, *Polyhedron*, 4 (1985) 1119
- 173) V.G.Kumar, T.S.Shoba, K.V.C.Rao, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 6245
- 174) M.F.Farona, P.A.Lofgren und P.S.Woon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 246
- 175) A.Furlani Donda, E.Cervone and M.A.Biancifiiori, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 81 (1962) 585
- 176) a) Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band 5/2b, S.427 und dort zitierte Literatur
b) L.B.Luttinger, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 1591
- 177) G.Agnes, G.Cometti, *Organometallics in Chemical Synthesis*, 1 (1970/1971) 185
- 178) a) A.Famili, M.F.Farona, S.Thanedar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 8 (1983) 435
b) A.Famili, M.F.Farona, XI. Internat. Conf. on Organomet. Chem., Atlanta, Abstracts S.20
c) M.F.Farona, Sh. Thanedar, *Polym. Bull. (Berlin)*, 8 (1982) 429
- 179) S.Otsuka und A.Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 247 und dort zitierte Literatur
- 180) a) M.I.Bruce, D.A.Harbourne, F.Waugh, F.G.A.Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 356
b) N.A.Ustynyuk, V.N.Vinogradova and P.V.Petrovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1982) 682
- 181) A.Cornu, R.Massot, *Compilation of Mass Spectra Data*, 2. Ed., Vol.1, S. 188, Heyden, London, New York, Rheine (1975)
- 182) R.Nast, *Coord. Chem. Rev.*, 47 (1982) 89

- 183) K.Sonogashira, Y.Fujikura, T.Yatake, N.Toshima, S. Takahashi und N.Hagihara, J. Organomet. Chem., 145 (1978) 101
- 184) M.I.Bruce, M.G.Humphrey, J.G.Matison, S.K.Roy and A.G.Swincer, Aust. J. Chem., 37 (1984) 1955
- 185) A.Seald, B.Wrackmeyer und W.Beck, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 45
- 186) W.C.Kaska, D.K.Mitchell, R.F.Reichelderfer and W.D. Korte, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 2847
- 187) G.Butler, C.Eaborn and A.Pidcock, J. Organomet. Chem., 210 (1981) 403
- 188) M.I.Bruce and A.G.Swincer, Adv. in Organomet. Chem., 22 (1983) 58
- 189) K.R.Birdwhistell and J.L.Templeton, Organometallics, 4 (1985) 2062
- 190) a) A.Seald und B.Wrackmeyer, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 1481
b) G.K.Anderson, G.J.Lumetta, J. Organomet. Chem., 295 (1985) 257
- 191) a) J.Lorberth, J. Organomet. Chem., 17 (1969) 151
b) H.C.Clark and R.J.O'Brien, Inorg. Chem., 2 (1963) 1020
- 192) O.M.Abu Salah and M.I.Bruce, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1975) 2311
- 193) A.Wong, J.A.Gladysz, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 4948
- 194) H.-O.Kalinowsky, S.Berger, S.Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, G.Thieme-Verlag, Stuttgart, New York (1984)
- 195) D.Miguel and V.Riera, J. Organomet. Chem., 293 (1985) 379
- 196) B.Wrackmeyer, J. Magn. Res., 42 (1981) 287
- 197) a) R.D.Adams, A.Davison, J.P.Selegue, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 7232
b) A.Davison, J.P.Selegue, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 7763
- 198) A.J.Carty, Pure & Appl. Chem., 54 (1982) 113
- 199) G.A.Carriedo, D.Miguel, V.Riera, X.Solans, M.Font-Altava and M.Coll, J. Organomet. Chem., 299 (1986) C 43
- 200) K.Yasufuku and H.Yamazaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 45 (1972) 2664

- 201) N.E.Kolobova, V.V.Skripin, T.V.Rozantseva, Yu. T. Struchkov, G.G.Aleksandrov and V.G.Andrianov, J. Organomet. Chem., 218 (1981) 351
- 202) P.O.Nubel, T.L.Brown, Organometallics, 3 (1984) 29
- 203) M.H.Chisholm, J.A.Heppert, J.C.Huffman and W.E. Streib, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1985) 1771
- 204) M.Cowie and S.J.Loeb, Organometallics, 4 (1985) 852
- 205) S.P.Deraniyagala and K.R.Grundy, Organometallics, 4 (1985) 424
- 206) E.W.Colvin, Chem. Soc. Rev., 7 (1978) 15
- 207) M.Ciriano, J.A.K.Howard, J.L.Spencer, F.G.A.Stone, H. Wadepohl, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1979) 1749
- 208) P.J.Kim, H.Masai, K.Sonogashira and N.Hagihara, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6 (1970) 181
- 209) H.Ogawa, T.Joh, S.Takahashi and K.Sonogashira, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1985) 1220
- 210) a) R.J.Cross, M.F.Davidson and A.J.Mc Lennan, J. Organomet. Chem., 265 (1984) C37
b) R.J.Cross and M.F.Davidson, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1986) 411
- 211) R.Hoffmann, Angew. Chem., 94 (1982) 725
- 212) F.G.A.Stone, Angew. Chem., 96 (1984) 85
- 213) R.H.Morris, J.F.Sawyer, M.Shiralian, and J.D.Zubkowski, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 5581
- 214) H.P.Klein und U.Thewalt, J. Organomet. Chem., 206 (1981) 6
- 215) K.C.Ott, E.J.M. de Boer and R.H.Grubbs, Organometallics, 3 (1984) 223 und dort zitierte Literatur
- 216) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Ti, Titan-Organische Verbindungen, Teil 2, S. 245, System-Nummer 41, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1980
- 217) A.Justnes and E.Rytter and A.F.Andersen, Polyhedron 1 (1982) 393
- 218) U.Thewalt and F.Österle, J. Organomet. Chem., 172 (1979) 3
- 219) U.Thewalt und F.Stollmaier, J. Organomet. Chem., 228 (1982) 149
- 220) H.Bauer, U.Nagel und W.Beck, J. Organomet. Chem., 290 (1985) 219

- 221) G.Alleggra, G.Tettamanti Casagrande, A.Immirzi, L.Porri and G. Vitulli, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 289
- 222) K.Seyferth, R.Taube, J. Organomet. Chem., 229 (1982) 275
- 223) K.Seyferth, K.Rosenthal, G.Kühn, R.Taube, Z. Anorg. Allg. Chem., 513 (1984) 57
- 224) M.Pankowski, M.Bigorgne et Y.Chauvin, J. Organomet. Chem., 110 (1976) 331
- 225) M. Pankowski, B.Demerseman, G.Bouquet et M.Bigorgne, J. Organomet. Chem., 35 (1972) 155
- 226) V.E.Lvovsky, E.A.Fushman and F.S.Dyachkovsky, J. Mól. Catal., 10 (1981) 43
- 227) G.Mairesse, P.Barbier and J.P.Wignacourt, A.Rubbens and F. Wallart, Can. J. Chem., 56 (1978) 764
- 228) a) E.Rytter und H.A.Øye, J. Inorg. Nucl. Chem., 35 (1973) 4311
b) E.Rytter, H.A.Øye, S.J. Cyvin und P.Klaboe, J. Inorg. Nucl. Chem., 35 (1973) 1185
- 229) G.Fachinetti, C.Floriani und H.Stoeckli-Evans, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1977) 2297
- 230) N.K.Kaushik, B.Bhushan und G.R.Chhatwal, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 949 und dort zitierte Literatur
- 231) W.P.Long, J. Am. Chem. Soc., 81 (1959) 5312
- 232) J.J.Eisch, A.M.Piotrowski, S.K.Brownstein, E.J.Gabe and F.L.Lee, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 7219
- 233) G.Fink, W.Zoller, Makromol. Chem., 182 (1981) 3265
- 234) M.Aresta, P.Giannoccoaro, M.Rossi and A.Sacco, Inorg. Chim. Acta, 5 (1971) 115
- 235) W.G.Peet and D.H.Gerlach, D.D.Titus, Inorg. Synth., 15, S. 38, Mc Graw-Hill Book Company
- 236) G.Brauer, Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, 3.Band, F.Enke Verlag, Stuttgart, 1981
- 237) T.S.Piper, G.Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 2 (1956) 104
- 238) L.Malvano, Atti Reale Accad. Nazl. Lincei, 17 (1908) 857
- 239) P.Giannoccoaro and A.Sacco, S.D.Ittel and M.A.Cushing, jr., Inorg. Synth., 17, S. 68, Mc Graw-Hill Book Company
- 240) M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, Spektroskopische Methoden in

der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
1979

241) Dr. A. Sebald, persönliche Mitteilung

242) A.T.Hutton, C.R.Langrick, D.M.Mc Ewan, P.G.Pringle, and
B.L.Shaw, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1985) 2121

ZUSAMMENFASSUNG

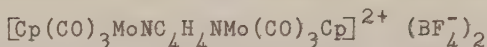
In der vorliegenden Arbeit wird eine Reihe neuer Lewis-saurer Metallkomplexe mit den schwach koordinierten anionischen Liganden CF_3SO_3^- , $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$, $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2^-$, BF_4^- und AlCl_4^- vorgestellt.

Für die Darstellung der Sulfonato- und Carboxylato-Komplexe des Typs $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MX}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), $(\text{CO})_5\text{MX}$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Mn}$) und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeX}$ ist die Methylabstraktion aus den entsprechenden Methyl-Komplexen mit den Säuren $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{H}$ und $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{H}$ besonders geeignet. Komplexe mit $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2^-$ als Ligand sind aus Methylverbindungen und $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ wie auch aus Übergangsmetallhalogeniden mit $\text{Ag}^+ \text{O}_2\text{CC}_7\text{F}_{15}$ zugänglich, jedoch in beiden Fällen mit geringen Ausbeuten. Koordiniertes AlCl_4^- geht aus der Adduktbildung von Cp_2TiCl_2 und AlCl_3 hervor.

Die Tetrafluoroborato-Komplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{MoFBF}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3$) wurden vor allem nach der bewährten Methode durch Hydridabstraktion aus Metallhydriden mit $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ dargestellt. In den phosphanhaltigen Komplexen $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{MoFBF}_3$ ($\text{PR}_3 = \text{Me}, \text{Et}$) konnte die Koordination des Tetrafluoroborats durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden. Für $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{MoFBF}_3$ wurde dabei erstmals auch dynamisches Verhalten von koordiniertem BF_4^- im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet und das Koaleszenzverhalten studiert.

Aus $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3$ läßt sich Tetrafluoroborat durch N-haltige Heterozyklen wie Pyridin, Imidazol, Pyrazol und Pyrimidin leicht verdrängen, wobei stabile, salzartige Verbindungen des Typs $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{N-Heterozyklus})]^+\text{BF}_4^-$ entstehen. Mit Pyrazin

wurde ein verbrückter dimerer Komplex erhalten:



Ebenso wird unter milden Bedingungen BF_4^- in $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Mo}-\text{BF}_3$ durch PMe_3 und Aceton substituiert.

Benzylumhexafluoroantimonat ($\text{PhCO}^+ \text{SbF}_6^-$) abstrahiert aus $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(\text{L})\text{H}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$) das hydridische Wasserstoffatom. Der dabei gebildete Benzaldehyd ist nur schwach an " $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{LM}^+$ " gebunden und mit Aceton aus dem Komplex in CH_2Cl_2 -Lösung freizusetzen. Benz- und Acetaldehyd vermögen BF_4^- in $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MFBF}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) nicht quantitativ zu verdrängen.

Ferner wurden Reaktionen der Lewis-sauren Pentacarbonyle $(\text{CO})_5\text{MFBF}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) mit Alkinen untersucht. Phenylacetylen polymerisiert in Gegenwart dieser Komplexe. " $(\text{CO})_5\text{Mn}^+$ " dimerisiert 2-Butin unter Bildung des Tetramethylcyclobutadien-Komplexes $[(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{C}_4\text{Me}_4)]^+ \text{BF}_4^-$. Aus der Umsetzung von " $(\text{CO})_5\text{Re}^+$ " mit dem polaren Stannyl-Alkin $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ erhält man Pentacarbonylpropinylrhenium $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$. $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ zeigt ein ähnliches Reaktionsverhalten, liefert aber das kationische σ, π -gebundene 1-H-Acetylid

$[(\text{CO})_5\text{Re}(\mu-\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})\text{Re}(\text{CO})_5]^+ \text{BF}_4^-$ 39. Die Deprotonierung von 39 mittels Alkoholaten führt zu μ -Ethindiy-bis(pentacarbonylrhenium) $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{CO})_5$.

Cis- $\text{Fe}(\text{dppe})_2\text{H}_2$ addiert $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ ohne Wasserstoffentwicklung unter Bildung eines Diwasserstoff-Hydrid-Komplexes $[\text{Fe}(\text{dppe})_2(\text{H}_2)(\text{H})]^+ \text{BF}_4^-$.

Verwendete Abkürzungen

Cp	η^5 -Cyclopentadienyl
Dppe	Diphenylphosphinoethan
Et	Ethyl
Hal	Halogen, Halogenid
HV	Hochvakuum
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
M	Metall
Me	Methyl
Ph	Phenyl
RT	Raumtemperatur

NMR-Spektren

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
qn	Quintett
m	Multiplett
br	breit

IR-Spektren

as	Index: antisymmetrisch
br	breit
m	mittelstark
s	Index: symmetrisch
s	stark
sh	Schulter
vs	sehr stark
w	schwach

DANK

Frau Eichin und Frau Jontzak, ferner Frau Hanatschek und Frau Schöninger danke ich für die Anfertigung von NMR- und IR-Spektren, sowie Frau Moser und Herrn Schönauer für die Durchführung von Analysen und Frau Ewald für die Aufnahme von Massenspektren.

Mein besonderer Dank gilt allen Mitarbeitern unseres Arbeitskreises, besonders Herrn Dr. Urban, Herrn Dr. Sünkel, Herrn Dr. Raab, Herrn Sacher, Herrn Dr. Leidl und Frl. Taubald.

Beim Arbeitskreis Dr. Wrackmeyer und Prof. Dr. Szeimis (Universität München) bedanke ich mich für einige zinn- und siliciumorganische Verbindungen; bei Herrn Privatdozenten Dr. F. R. Kreissl (Technische Universität München) für die Anfertigung einiger Massenspektren mit der Feld-desorptionsmethode.

Für präparative Mitarbeit bedanke ich mich schließlich noch bei Frl. Jöhnke im Rahmen ihrer Laborantinnenausbildung.

LEBENS LAUF

Name	Mathilde Appel
Geburtsdatum	14. März 1957 in Ingolstadt (Bayern)
Eltern	Martin Appel und Zenta Appel, geb. Rechermann

Schulbildung

1963-1968	Volksschule Pettenhofen,
1968-1977	Katharinen-Gymnasium, Ingolstadt
24.6.1977	Reifeprüfung

Studium der Chemie

Nov. 1977	Einschreibung an der Universität München
Mai 1980	Diplom-Vorprüfung
Mai 1982	Diplom-Hauptprüfung
März 1983	Abschluß der Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Beck
April 1983	Beginn der Doktorarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universi- tät bei Prof. Dr. W. Beck
April 1983	teilzeitbeschäftigte wissenschaft- liche Hilfskraft bei Prof. Dr. W. Beck
April 1984	vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft bei Prof. Dr. W. Beck

